

SUR LES CAUSES DE LA PRÉSENCE

N° 601

DE

LA MANNITE DANS LE VIN

ET SUR

LES MOYENS DE L'Y DOSER

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

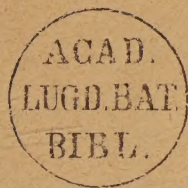
Le Décembre 1898

PAR

A. MALBOT

Né à Aïn-Noussy (Noisy-les-Bains, dép. d'Oran), le 9 mai 1873

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

G. FIRMIN ET MONTANE, IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ

Ancien Hôtel de la Faculté des Sciences

1898

Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM.

F. JEANJEAN (✱ I. P. ✱), directeur.	Chimie analytique et Toxicologie.
L. COURCHET (I. P. ✱)	{ Histoire naturelle des médicaments. Botanique
G. MASSOL (I. P. ✱)	<i>Physique.</i>
JADIN (A. ✱)	<i>Pharmacie, chargé de cours.</i>
C. ASTRE (A. ✱)	<i>Chimie générale.</i>

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

IMBERT, chargé du cours.	<i>Chimie minérale.</i>
JADIN, chargé du cours	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
PLANCHON, chargé du cours. . .	<i>Matière médicale.</i>
PLANCHON, agrégé	<i>Organographie.</i>
JADIN, agrégé	<i>Pharmacie galénique.</i>

Agrégés

MM. PLANCHON (A. ✱).

JADIN (A. ✱).

IMBERT (A. ✱), chargé des fonctions.

Secrétaire H. GOT (I. P. ✱).

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ✱).

NOTA. — L'Ecole de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A M. JEANJEAN

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Hommage respectueux et reconnaissant.

A. MALBOT.

A M. A. DELAGE

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Hommage d'affectueuse et vive reconnaissance.

A. MALBOT.

AVANT-PROPOS

Avant d'entrer dans l'exposé des observations et des réflexions, qui sont le fruit du premier labeur de mon esprit novice, que je sou mets aujourd'hui au jugement de maîtres mûris par les nombreux travaux d'une longue carrière scientifique, je tiens à exprimer à Monsieur le Directeur, ainsi qu'à Messieurs les Professeurs et Agrégés de l'Ecole de Pharmacie, pour l'accueil bienveillant dont ils m'ont honoré et les conseils éclairés qu'ils m'ont prodigués, les vifs sentiments de profonde gratitude, par lesquels je resterai toujours lié de cœur avec l'Université de Montpellier.

Profondément affligé du malheur inattendu qui a privé récemment l'Ecole de Pharmacie de l'un de ses maîtres les plus aimés et les plus estimés, je tiens encore à associer, dans l'expression de ces sentiments, la mémoire du regretté professeur Gay.

PLAN

Que l'on tienne compte de toutes les hypothèses susceptibles d'expliquer, *à priori*, la présence de la mannite dans le vin, ou qu'on se borne à passer en revue celles qui ont été publiées sur ce sujet, on est conduit à envisager la question, sous la même diversité d'aspects, car toutes les opinions possibles ont été émises. Considérée d'abord comme la caractéristique d'une sophistication, puis donnée comme la caractéristique d'une maladie, la présence de ce corps fut enfin expliquée, ces deux causes étant impuissantes à le faire dans un très grand nombre de cas, par la *transformation normale* d'un corps *existant normalement* dans le moût de raisin, et ne causant d'ailleurs aucune dépréciation du vin.

Dans la première partie de ce travail, je me propose de faire l'historique des différentes phases par lesquelles a passé la question, en rappelant les observations faites et en discutant les conclusions qu'on en a tirées. Dans la deuxième partie, j'examinerai les différents procédés qui ont été appliqués pour doser la mannite dans le vin, et, comme conséquence de

leur critique, je montrerai quelle influence ont pu avoir ces procédés de dosage sur les conclusions des auteurs qui ont cherché à rendre compte de la formation de la mannite. Enfin je décrirai, en prenant un exemple type, le mode opératoire auquel je me suis arrêté pour le dosage de la mannite.

SUR LES CAUSES DE LA PRÉSENCE
DE
LA MANNITE DANS LE VIN
ET SUR
LES MOYENS DE L'Y DOSER

PREMIÈRE PARTIE

SUR LES CAUSES DE LA PRÉSENCE DE LA MANNITE DANS LE VIN

Première phase de la question :

La présence de la mannite est considérée comme
la caractéristique d'une sophistication,
par addition de vin de figue.

Le début de cette phase est marqué par une note de M. Carles, de Bordeaux, insérée dans les Comptes-rendus de l'Académie des sciences et dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, au mois de juin 1891.

Dans cette note, M. Carles dénonce, dans l'intérêt, dit-il, « de la viticulture, en général, mais surtout de la région algérienne et du fisc », la fabrication du vin de figue, en vue de coupages, qu'il croyait élevée, en Algérie, à la hauteur d'une industrie. Et en même temps qu'il signale le mal, il donne le moyen de l'enrayer, en indiquant la mannite « comme la caractéristique du vin de figues ».

Sans doute, M. Carles reconnaît, dans sa note, que la mannite avait été déjà « *retrouvée* » dans « quelques vins », mais il ajoute que, l'ayant cherchée dans les vins girondins, il ne l'a trouvée que dans « les vins blancs de Graves et à peine dans les proportions de quelques décigrammes par litre » et que *les vins algériens* — constatation essentielle — « *ont fourni des résultats nettement négatifs* ».

Si donc M. Carles paraît avoir fait, au moins implicitement, *vis-à-vis des vins de France*, quelques réserves sur la valeur de la caractéristique qu'il donne, il n'en est point de même pour les vins algériens.

Dès lors, il semblerait, en s'en rapportant à sa note, et précisément parce qu'il n'avait pas trouvé de mannite dans les vins algériens, que, si la douane en trouvait dans certains vins algériens, elle devait les saisir, la mannite ne pouvant provenir que d'une addition frauduleuse de vin de figue.

Si l'on rapproche, en effet, du titre de la note : « *Sur la caractéristique du vin de figue* », sa conclusion : « Ainsi la caractérisation du vin de figue pur est facile et rapide, et le dosage de ses proportions dans un mélange vineux est possible », on voit que, pour le D^r Carles, le doute n'était pas possible et que la mannite était bien une caractéristique absolument certaine et infaillible du vin de figue.

Voici maintenant sur quels faits il avait fondé son opinion : des figues sèches, arrosées d'eau tiède acidulée d'acide tartrique, donnent, par la fermentation, une liqueur vineuse dans laquelle il a trouvé de 6 à 8 grammes de mannite par litre. Comme il n'avait pas trouvé de mannite dans les vins de raisin, sauf quelques décigrammes dans les vins de Graves, il crut pouvoir en conclure, tout naturellement, que la mannite caractérisait le vin de figue et d'une façon suffisamment certaine, pour pouvoir déceler les coupages, jusqu'au quart, environ, de vin de figue.

Peut-être eût-il été plus prudent de ne pas aller si loin. Car si les vins blancs de Graves peuvent contenir quelques décigrammes de mannite par litre, on ne doit pas considérer comme impossible que d'autres vins naturels en renferment 1 gr. 5 ou 2 grammes, ce qui est une proportion peu différente (1) de celle des vins de Graves et précisément égale à celle que présenterait le coupage d'un vin tout à fait exempt de mannite avec un quart de vin de figue contenant 6 grammes ou 8 grammes de mannite par litre.

Il eût été prudent, en tous cas, de se demander si la figue était le seul produit végétal pouvant donner, par la fermentation, un liquide renfermant de la mannite. Car on aurait vu alors, que le premier exemple de liquide fermenté dans lequel la mannite se rencontre fut signalé par Vauquelin, et Fourcroy en 1807, c'est-à-dire plus de 80 ans avant la note de M. Carles.

Vauquelin et Fourcroy, en effet, ayant abandonné un jus d'oi-gnon à la fermentation spontanée, y constatèrent la présence d'un corps cristallisant en aiguilles rayonnées, et, plus tard, Chevreul montra que ce corps était la mannite. Enfin, parmi les boissons fermentées, le cidre avait été signalé comme renfermant de la mannite, bien avant le vin de figue.

Ces faits seuls suffisaient pour interdire de considérer la mannite comme la caractéristique du vin de figue.

Comme ils étaient ignorés de la douane, qui avait à appliquer cette caractéristique, comme, en outre, le vin de figue était présenté comme défiant « toute concurrence viticole, algérienne ou autre », la douane, tenant cette caractéristique

(1) En admettant que la locution : « quelques décigrammes » signifie, par exemple : 6 ou 7 ou 8 décigrammes. Ici, en raison même de l'imprécision des termes du texte cité, toute comparaison rigoureuse est impossible.

pour exacte, et sans chercher à se rendre compte si la fraude était matériellement ou économiquement possible, exécuta d'importantes et nombreuses saisies sur des vins algériens parfaitement loyaux et dont la fabrication ne tenait rien de la figue. A un certain moment le préjudice causé à la viticulture algérienne devint si grave, qu'une enquête scientifique, sur place, fut réclamée. Cette enquête, confiée par la douane à M. Lebanneur, fut faite dans le département d'Oran, plus particulièrement éprouvé, et, loyalement conduite, elle amena ces deux constatations simultanées : l'ABSENCE de la figue industrielle et la PRÉSENCE de la mannite dans les vins naturels (1).

Dès lors, les vins mannités furent à l'abri de la suspicion de fraude. C'était la fin de la première phase par la reconnaissance officielle de la faillibilité de la caractéristique de M. Carles, qui, d'ailleurs, reconnut lui-même, dans une note insérée, au mois de juillet 1893, dans la « *Feuille vinicole de la Gironde* » et dans le « *Moniteur vinicole* » qu'il peut se former de la mannite dans les vins naturels. Mais, comme les vins dans lesquels on avait trouvé de la mannite, en proportion quelque peu considérable, étaient malades, la question entra dans une nouvelle phase, où la mannite est considérée comme la caractéristique d'une maladie.

Deuxième phase de la question :

La présence de la mannite est considérée comme
la caractéristique d'une maladie.

Le premier travail fait dans cet ordre d'idées a été exposé, dans une communication à la Société de Pharmacie de Paris,

(1) La conséquence de cette enquête fut la tolérance, consentie par la douane, d'une proportion de 8 gr. de mannite par litre.

par M. Portes, dans la séance du 5 octobre 1892. M. Portes, ayant rencontré de la mannite dans de nombreux échantillons de vins d'Algérie, dont l'origine naturelle n'était pas contestable, fut amené à « rechercher quelle pouvait être la cause d'une formation pour ainsi dire aussi générale de mannite ». Dans ce but, « presque tous ces échantillons étant *tournés* et encore riches en sucre non fermenté, et ceux qui l'étaient le plus étant aussi ceux qui renfermaient le plus de mannite », il institua les expériences suivantes :

« a) Le jus de 10 kilos de chasselas de Paris a été partiellement neutralisé, de façon que l'acidité représente environ 2 gr. 5 d'acide sulfurique par litre, puis stérilisé par la chaleur ;

» b) Du sucre de canne a été interverti par de l'acide oxalique, neutralisé par la chaux, additionné de bitartrate de potasse, puis stérilisé par la chaleur. Les deux liquides ont été rendus nutritifs par addition de peptone.

» Chacun de ces liquides a été partagé en plusieurs portions qui ont étéensemencées avec de la *levure* pure de vin de Champagne, avec le bacille pur de la *tourne*, avec un mélange de *levure* et de bacille, enfin avec le *vin tourné* lui-même ».

Or, « la présence de la mannite n'a été caractérisée que dans les liquides, naturels ou artificiels,ensemencés, avec le vin tourné ».

« Il résulte donc de ces expériences, dit M. Portes :

» 1° Que la mannite peut se rencontrer dans certains vins, sans qu'il y ait eu addition de vin de figue ;

» 2° Qu'elle n'a pu se former qu'aux dépens du sucre interverti et non des principes gommeux ou pectiques du jus de raisin ;

» 3° Qu'elle n'a pu prendre naissance sous l'influence du seul bacille de la *tourne* ».

D'après l'ensemble de ce travail, on voit que, pour M. Portes, les vins mannités sont des vins malades, et que, de plus, la maladie qui donne la mannite, quoiqu'il n'ait pu la produire qu'avec des *vins tournés*, ne serait pas identique à la *tourne*, puisque le « *seul bacille* » de la *tourne* s'est montré incapable de donner lieu à une formation de mannite. La mannite devrait, en conséquence, quoique ce ne soit pas là une opinion émise expressément par M. Portes, être considérée comme *la caractéristique d'une maladie spéciale*.

En 1893, M. Blarez publia, dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, une note très importante, parce qu'elle signale, dans des vins authentiques, faits aux environs de Bordeaux, des doses de mannite supérieures à la limite de 8 gr., que le D^r Carles avait assignée pour les vins de figue et que la douane imposait pour l'admission des vins algériens.

M. Blarez trouva, en effet, dans 3 séries d'échantillons, respectivement 16 gr., 8 gr. et 13 gr. de mannite. Sans en imputer expressément la formation à une cause déterminée, il ajoute néanmoins, à la fin de sa note, comme pour expliquer cette formation, que les vinsexaminés étaient « très chargés des » ferments les plus divers, et que leur acidité totale, dont la » majoration est due à des acides volatils, est très élevée, et, » pour ainsi dire, en rapport avec la teneur en mannite ». M. Blarez semble donc, au moins implicitement, attribuer la formation de la mannite à des ferments de maladie ; mais ces ferments, en tous cas, n'auraient eu rien de spécial à l'Algérie, ce qui amène M. Blarez à placer, dans sa conclusion, cette très judicieuse remarque : « Il n'y a donc pas que les vins algériens » qui puissent contenir de la mannite ; les vins français peuvent » en renfermer dans certaines conditions ».

Il fut extrêmement regrettable que ces constatations, absolument capitales, n'aient pas eu plus de retentissement dans le monde vinicole, car, précisément en 1893, une campagne de

presse d'une extrême violence fut menée contre les vins algériens, pour obtenir des mesures de prohibition, en vue de préserver, disait-on, les vins français de la contagion du ferment de la mannite, apporté aux vins d'Algérie par le vent du désert.

Dans le courant de la même année 1893, M. Roos publia, dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, un travail sur la « fermentation mannitique des vins ».

« Certains vins mannités, dit-il, sont fort riches en micro-
» organismes divers; c'est même la généralité, car je n'en ai
» que très rarement rencontré de parfaitement limpides. Ces
» microorganismes ont étéensemencés dans des liquides stérili-
» sés, indemnes de mannite. Tous les tubes ensemencés ont
» été altérés; mais je n'ai trouvé de mannite que dans les
» liquides contenant à la fois du vin et du sucre ou bien du
» moût incomplètement fermenté. Il s'en trouvait d'ailleurs
» dans tous les tubes réalisant les deux conditions précitées.

» De ces faits se dégagent les conclusions probables :

» Qu'il faut du sucre pour qu'il se produise de la mannite;

» Qu'en dehors du sucre, les éléments du jus de raisin
» paraissent constituer un milieu exceptionnellement favo-
» rable au développement du ou des organismes qui produisent
» la mannite.

» La mannite ne paraît pas d'ailleurs être le résultat d'une
» fermentation unique; car, pendant les quinze jours qui
» suivent l'ensemencement, bien que les liquides soient pro-
» fondément altérés, on n'en trouve pas encore.... Dans ces
» quinze jours, la teneur en sucre ne varie pas sensiblement,
» et ce n'est que vers le 20^e jour qu'on parvient à constater
» une diminution des glucoses coïncidant avec l'apparition de
» la mannite ».

Ici, un point reste malheureusement obscur. Quels sont, en effet, la nature de ces altérations profondes, la façon dont elles

se manifestent et l'élément qui se prête à leur production ? Cet élément peut-il être le glucose, ou est-il nécessairement un principe différent ? C'est là un côté de la question sur lequel je me propose de revenir, dans la suite, lorsque l'étude que j'expose sera plus avancée.

Mais voici une constatation qui est bien faite pour étonner : l'agent de la fermentation mannitique, dont l'activité avait été établie par ces premières expériences, *se montra, lorsque M. Roos voulut l'isoler, impuissant à produire de la mannite.*

M. Roos dit en effet : « Mes premières cultures ont été » ensemencées en milieu solide constitué par du moût de » raisin gélatinisé. Toutes les colonies obtenues, et elles » étaient fort nombreuses, ont été ensemencées dans des » liquides neufs. Elles s'y sont en général développées, en » donnant lieu à des altérations diverses, MAIS JE N'AI PU » TROUVER TRACE DE MANNITE ».

Ainsi, au moment où M. Roos devait se croire le plus assuré d'obtenir de la mannite, à l'aide de ferments qu'il devait, à bon droit, tenir pour mannitiques, il ne réussit qu'à produire « *des altérations diverses* », mais pas de mannite.

Ce résultat négatif montre que la recherche des causes de la présence de la mannite dans le vin est un problème plus complexe qu'on ne le supposait au début, et que l'une des conditions nécessaires à la production de la mannite manquait, au moment où l'on pouvait se croire en possession des moyens d'en produire à volonté.

C'est pourquoi, outre la présence des glucoses et l'absence de levure alcoolique, M. Roos considère comme nécessaire à la production de la mannite dans un vin :

« *Qu'il soit le siège d'une altération préalable qui modifie le milieu* ».

Mais M. Roos ne se contenta pas d'instituer, pour élucider cette question, des expériences de laboratoire ; au mois de

septembre 1892, abandonnant momentanément ces expériences, il vint faire un séjour en Algérie, dans la vallée de l'Oued-el-Hamman, pour se rendre compte des conditions qui pouvaient influencer sur la formation de la mannite, dans la vinification en grand. Il observa, dans certaines caves, que la température s'élevait, pendant la fermentation, jusqu'à 50°, et que la fermentation s'arrêtait *avant que tout le glucose fût transformé*.

Il attribua l'arrêt de la fermentation à ce que la température de 50° avait « tué » le « saccharomyces », si bien que, la température une fois retombée au degré normal, la fermentation alcoolique ne pouvait néanmoins se rétablir dans la cuve.

Cette opinion est très couramment admise. Mais voici un fait très précis qui vient la contredire.

Une bouteille de moût avait été prélevée, en 1892, dans une cuverie de Boufarik, et, après avoir été solidement bouchée, à l'aide d'un bouchon maintenu par une ficelle, elle avait été chauffée pendant 2 HEURES DANS UN BAIN D'EAU BOUILLANTE, puis apportée au laboratoire de chimie de l'École des Sciences d'Alger.

Le lendemain, elle fut débouchée et l'on constata qu'il n'y avait eu aucune fermentation ; puis elle fut rebouchée immédiatement, et le bouchon assujéti de nouveau avec une ficelle. Le jour suivant, voulant juger des transformations survenues, je m'apprêtai de nouveau à ouvrir la bouteille. A peine avais-je coupé la ficelle, qu'une détonation étourdissante se produisit et que le liquide fut projeté, presque tout entier, au plafond de la salle.

La fermentation, arrêtée par le chauffage à une température voisine de 100°, avait donc repris, grâce à l'aération que le moût avait subie, pendant l'instant durant lequel la bouteille était restée ouverte.

Voici maintenant une autre expérience dont les conditions

se rapprochent davantage de celles que comportent les observations relatées par M. Roos :

En 1894, je reçus un échantillon de vin de la plaine de Bône, dont la fermentation s'était arrêtée à la température de 43°. Je pris la densité de ce vin, au mustimètre ; elle était de 1,030. Il renfermait donc une forte proportion de sucre qui devait pouvoir se transformer en alcool. Je dosai alors, à la liqueur de Fehling, le glucose existant : il était en très faible proportion. J'agitai le flacon qui contenait le vin, pour mettre en suspension la levure, qui s'était déposée au fond, et j'y fis passer, pendant quelques instants, un courant d'air modéré, pour ranimer l'activité de cette levure.

Pendant 10 jours, aucune fermentation ne se déclara ; mais, 4 jours plus tard, quand je réexaminai le vin, *je constatai qu'il avait la densité et la composition d'un vin normal. La fermentation avait donc repris et s'était achevée. Et comme il n'y a pas eu, ici, d'addition de levure fraîche*, il est difficile de soutenir que la levure primitive ait été « tuée » par la température de 43°, et que ce soit cette température qui ait été la cause de l'arrêt de cette fermentation. La véritable cause de l'arrêt de la fermentation, ou, plutôt, de son extrême ralentissement — car l'arrêt n'était pas absolu — était, non l'incapacité de l'agent de la fermentation, mais le manque d'aliment nécessaire à cet agent, *le manque du sucre fermentescible*. Et comme la densité du vin, prise au début, indiquait *une forte proportion* de sucre non transformé, qui, plus tard, disparut en fournissant de l'alcool, il faut bien admettre qu'il existait, dans le vin, du sucre non directement fermentescible, *en forte proportion*, qui s'est transformé, dans la suite, en sucre fermentescible, lequel a constitué l'aliment nécessaire pour que la fermentation s'établisse et s'achève.

Cette vue, tout à fait nouvelle, pour expliquer l'arrêt de la fermentation, pendant un temps plus ou moins long, sera d'ailleurs

reprise et développée plus tard, pour expliquer, *par surplus*, la formation de la mannite.

Mais l'explication donnée par M. Roos, pour l'arrêt de la fermentation, basée sur cette opinion qu'une température de 50° — ou même une température moindre — est suffisante pour « tuer » le ferment alcoolique, est celle qui se présente le plus naturellement à l'esprit. Elle paraît même d'autant plus satisfaisante, lorsqu'on veut expliquer la formation de la mannite par l'activité des ferments de maladie, que l'on admet, en même temps, que cette même température de 50° ne fait rien perdre de leur activité aux organismes qui produisaient la mannite.

Cependant je puis citer des exemples où l'arrêt de la fermentation ne peut être attribué à la surélévation de la température. A Margueritte, près de Milianah, M. Gauthier, viticulteur, a constaté, en effet, par deux fois, l'arrêt de la fermentation dans sa cave AUX TEMPÉRATURES DE 27° ET DE 23°. Il ne peut venir à l'esprit de personne que ces températures soient capables de tuer le ferment alcoolique. De tels arrêts s'expliquent, au contraire, dans ces conditions de température, aussi bien que dans les autres, si le vin, qui renferme encore une matière sucrée, ne renferme plus de sucre directement fermentescible.

Sous un autre rapport, on trouve, dans une observation de M. Roos, la preuve que l'élévation de température n'a pas l'influence qu'on serait tenté de lui attribuer, sur la formation de la mannite. En effet, lorsque la fermentation alcoolique s'est arrêtée à la température de 50°, la fermentation mannitique, qui aurait très bien pu s'effectuer à cette température, *puisque cette température n'enlève rien de leur activité aux ferments mannitiques*, ne s'est cependant pas produite, puisque, d'après les termes de M. Roos, ces vins, « incomplets et souillés de germes de maladies », ne « *contiennent pas*

de mannite » et sont seulement « absolument aptes à en acquérir ».

Sans doute, il est très utile de s'opposer autant qu'on le peut à l'élévation de la température, pendant la vinification, et d'arriver, s'il est possible, à l'aide de réfrigérants, à ne pas dépasser, en pays chaud, le chiffre de 35° ; mais ce n'est pas là la condition qui empêche la formation de la mannite, car des vins qui ont fermenté à une température notablement inférieure, 24° par exemple, m'ont donné, à l'analyse, autant et plus de mannite que des vins ayant fermenté à une température atteignant et dépassant même 40°.

Quelque temps après le travail de M. Roos, parut, dans la même revue, et dans la même année 1893, une étude de M. Jégou, pharmacien militaire à Milianah, sur « les vins mannités », où l'auteur se préoccupe surtout des procédés de recherche de la mannite dans le vin, procédés que j'examinerai avec détail dans la seconde partie de ce mémoire.

Quant aux causes de la production de la mannite, M. Jégou énonce une opinion analogue à celle de MM. Portes, Blarez et Roos, mais en termes plus généraux, moins précis. Voici en effet ce qu'il dit :

« Ces vins sont tous riches en microorganismes ; ils sont » rarement limpides.

» Leur acidité annonce un degré d'altération qui ne peut » que s'accroître avec les chaleurs de l'été.

» Ils contiennent tous des glucoses *inattaquables* (sic).

» *Conclusion.* — Il nous paraît absolument démontré que » la mannite n'est pas l'indice d'une falsification, mais d'une » fermentation vicieuse. Les vins naturels peuvent en contenir » plus de 8 grammes par litre, quantité considérée jusqu'ici » comme maximum.

» On doit cependant se mettre en garde contre les vins » mannités, parce qu'ils s'altèrent rapidement et qu'ils

» *introduisent dans les coupages des germes qui nuisent à leur conservation.* »

Il n'est pas douteux que les vins mannités, étudiés par M. Jégou, fussent malades, puisqu'ils étaient chargés de microorganismes et possédaient une trop forte teneur d'acide ; mais ces indices suffisaient pour caractériser l'état de maladie, sans recourir à la mannite, comme indice révélateur de cet état.

On peut même dire que ces vins, non seulement étaient malades, mais encore qu'ils étaient impropres à la consommation ; mais c'était à cause de leur teneur exagérée en acides et non à cause de la mannite. Considérer, dans de tels vins, la mannite comme l'indice de la maladie, c'était renverser les rôles, au profit des acides, dont la proportion était nuisible, et au détriment de la mannite, qui était inoffensive par elle-même.

Cependant, dans la conclusion de M. Jégou, non seulement la mannite paraît considérée comme l'*indice* de la maladie *déjà subie* par le vin, mais encore comme la *cause* d'une maladie *future*, puisqu'il recommande de « se mettre en garde contre les vins mannités, parce qu'ils *s'altèrent rapidement.* »

Or, si, conformément aux conseils de M. Roos, on prenait la précaution de coller et de filtrer les vins mannités, et de les débarrasser du glucose non transformé, en achevant leur fermentation, *ils ne s'altéreraient plus*, quoique mannités et même mannités à haute dose. Par conséquent, ce n'est pas à cause de la *mannite* que ces vins sont altérables, mais bien à cause du *glucose* et des ferments de maladie dont on n'a pas pris soin de les dépouiller, glucose et ferments que M. Jégou signalait, lui-même, avec la mannite, mais dont l'importance disparaissait devant la nouveauté de la question de la mannite et l'acuité des passions qu'elle soulevait.

C'est, en effet, à ce point de vue, que la mannite était l'*indice*

d'une maladie et la cause d'altérations futures, que se plaçaient les meneurs de la campagne contre les vins algériens, pour réclamer, en faveur de la France, et au nom de la santé publique, des mesures extraordinaires de préservation contre la *contagion mannitique*, dont le foyer était précisément, d'après eux, l'Algérie.

Quelques mois après la publication du travail de M. Jégou, MM. Gayon et Dubourg publièrent, en février 1894, dans « *les Annales de l'Institut Pasteur* », un mémoire important sur les « vins mannités », dont il est nécessaire que je reproduise de longs extraits, pour la clarté de la discussion.

Ces auteurs, après avoir présenté, en quelques mots, l'état de la question, exposent l'essai qualitatif et le procédé de dosage de la mannite qu'ils ont adoptés, sur lesquels je reviendrai dans la deuxième partie de cette étude, puis ils ajoutent :

« Les doses de mannite ainsi trouvées dans les vins sont » extrêmement variables : de moins d'un gramme, le poids » peut s'élever à 25 et 30 grammes par litre ».

Mais ils ne font pas de distinction entre les cas où la dose est minime et ceux où elle est considérable ; en sorte qu'il semble que, dans leur opinion, la mannite, quand elle existe dans une faible proportion, est aussi bien due à une maladie que quand elle existe dans une forte proportion.

Cette opinion, sous le rapport quantitatif, est extrêmement importante, et un exemple très simple le fera comprendre tout de suite. Ainsi, il existe, dans tous les vins, une proportion notable d'acide acétique qui concourt, surtout par la formation d'éther acétique, à donner du bouquet et à former la valeur du vin. Lorsque la proportion d'acide acétique est exagérée, cet excès d'acide constitue un vice du vin, on dit que le vin est *piqué* et qu'il a subi la maladie appelée *acescence*. Mais lors même qu'on ne mettrait pas en doute que, dans les deux

cas, l'acide acétique soit dû à l'activité du même ferment, ce serait certainement inexact de dire que le vin est atteint de la maladie de l'acescence, lorsque l'acide acétique s'y trouve dans la proportion qui en fait une qualité.

De même, si l'on doit nécessairement considérer comme malade et anormal un vin qui contient 30 grammes de mannite par litre, *il n'est pas légitime de considérer comme malade et anormal un vin contenant 1 gramme et même 2 grammes de mannite par litre, lorsque sa composition, sous le rapport des autres éléments, est semblable à celle des vins reconnus comme bien constitués, et que sa conservation est réalisée avec la même facilité que celle des vins reconnus les plus sains.*

MM. Gayon et Dubourg donnent quelques analyses de vins fortement mannités, de France, d'Algérie et d'Espagne, et ils ajoutent :

« Quelques-uns de ces vins ont été placés dans une PIÈCE
» FROIDE, et, au bout de plusieurs mois, soumis à une nouvelle
» analyse, laquelle a démontré que le sucre restant avait con-
» tinué à se transformer en mannite. »

Il importe de retenir ici que, *dans l'expérience faite avec ces vins, la mannite résultait d'une transformation LENTE, EFFECTUÉE A UNE BASSE TEMPÉRATURE.*

MM. Gayon et Dubourg rendent compte de la formation de la mannite par la diminution du sucre, à l'aide du tableau suivant :

	Vin N° 1	Vin N° 2	Vin N° 4
Durée de l'expérience.	8 mois	8 mois	9 mois
Perte de sucre, par litre	5 gr. 60	4 gr. 73	16 gr. 05
Gain de mannite, par litre	2 gr. 00	1 gr. 62	13 gr. 32

On est tout de suite frappé de l'écart que présente le rapport du poids de la mannite formée au poids du glucose disparu entre les échantillons 1 et 2 et l'échantillon 4. Si l'on calcule les valeurs de ces rapports, on trouve en effet :

Pour l'échantillon 1	$\frac{2}{5,6} = 0,36$
Pour l'échantillon 2	$\frac{1,62}{4,73} = 0,34$
Pour l'échantillon 4	$\frac{13,32}{16,05} = 0,83$

Les deux premières valeurs sont très voisines, mais la troisième présente un écart énorme avec les deux autres.

Le *mode* de formation de la mannite n'est donc pas le même, dans les deux premiers échantillons de vin et dans le troisième, et l'on ne peut soutenir que, dans ces échantillons, la mannite soit due à une même fermentation *définie*.

Au surplus, la quantité de mannite, 13 gr. 32 par litre, formée dans le troisième échantillon, est considérable ; tandis que les quantités de mannite, 2 grammes et 1 gr. 62, formées dans les deux premiers, sont faibles. En outre, dans ces deux premiers échantillons, les quantités de sucre transformées, 5 gr. 60 et 4 gr. 73 par litre, sont notables et faciles à reconnaître et à doser avec la liqueur de Fehling. Or, dans un vin, dont j'ai observé la fermentation et suivi toutes les phases des transformations, où l'essai à la liqueur de Fehling ne m'avait pas révélé la présence du glucose, et où la recherche de la mannite m'avait conduit à un résultat négatif, j'ai trouvé, quelques mois après, une proportion de mannite s'élevant à 1 gr. 5 par litre, et dont la formation s'était opérée *lentement et à basse température* (15° environ). Il est bien évident que, si, pour produire ce gramme et demi de mannite, il avait fallu 4 ou 5 grammes de glucose tout formé, l'essai à la liqueur de Fehling aurait infailliblement mis cette teneur de glucose en évidence, et même une teneur beaucoup plus faible. Il est donc bien certain que, dans le vin que j'ai étudié, *la mannite n'a pas été produite avec du glucose tout formé*, et il est possible que, dans les échantillons 1 et 2 de MM. Gayon et Dubourg,

la mannite n'ait pas été produite, non plus, avec le glucose tout formé. Cela pourrait expliquer, en tout cas, pourquoi ces échantillons et l'échantillon 4 se sont comportés d'une façon si différente.

Cependant, il ne paraît pas douteux que, pour MM. Gayon et Dubourg, le mode de formation de la mannite dans leurs trois échantillons fût le même et s'expliquât, dans tous les cas, par l'intervention du ferment mannitique. Aussi, montrent-ils d'abord qu'en chauffant des échantillons « témoins » à 60°, on peut leur conserver leur composition primitive, ce qui démontre « la possibilité d'enrayer les progrès de cette maladie, comme des autres, par la pasteurisation ».

Puis ils indiquent les caractères qui permettraient de soupçonner la présence de la mannite dans le vin :

« On remarquera, disent-ils, que les vins mannités renferment généralement un *excès de sucre* et un *excès d'acidité totale due surtout aux acides volatils*; aussi ont-ils une *saveur aigre-douce qui est souvent caractéristique de la présence de la mannite*. »

Si l'on se reporte au tableau d'analyse du mémoire de MM. Gayon et Dubourg, et qu'on se borne à noter les chiffres relatifs au sucre réducteur, à l'acidité totale et à la mannite, on lit :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
	Vin rouge français 1892	Vin rouge français 1892	Vin blanc algérien 1891	Vin rouge algérien 1892	Vin rouge espagnol 1892
Sucre réducteur .	6,70	8,66	18,00	21,84	60,4
Acidité totale. . .	4,90	6,10	9,58	8,60	8,27
Mannite.	8,60	12,36	31,46	18,32	23,50

Tous ces échantillons ont une teneur élevée de mannite ; ils ont tous également un excès de sucre réducteur, beaucoup trop considérable pour se conserver ; mais la teneur en acides de l'échantillon 1 n'est pas exagérée, et celle de l'échan-

tillon 2 coïncide sensiblement avec la limite admise. D'ailleurs, j'ai rencontré des vins *francs de goût*, ne renfermant *pas de glucose*, ayant une *acidité comprise entre 4 et 5 gr.* d'acide sulfurique par litre, et qui renfermaient de *1 à 2 gr. de mannite* par litre ; j'en ai trouvé également qui ne contenaient pas de glucose, dont l'acidité était voisine de 8 gr. et qui ne renfermaient pas plus de mannite que les précédents ; enfin j'ai trouvé des vins, jeunes, il est vrai, incomplets, fortement sucrés et fortement acides et qui n'avaient pas de mannite. De ces observations et de ces remarques, on doit donc conclure qu'il est au moins hasardeux de donner la teneur en acide d'un vin, ou sa saveur aigre-douce, comme un indice révélateur de la présence de la mannite, regardée déjà, elle-même, comme l'indice d'une maladie.

J'arrive maintenant à la description du ferment mannitique, faite par MM. Gayon et Dubourg :

« Ce ferment a été retiré du vin blanc d'Algérie analysé
» plus haut. A l'état de pureté, il se présente sous la forme de
» bâtonnets très courts, immobiles, qui, au lieu de rester indé-
» pendants et disséminés dans le liquide, se groupent en grand
» nombre et forment des amas assez difficiles à désagréger.

« Il se développe bien, dans un moût de raisin ou dans du
» vin doux ; mais mieux, dans des solutions de sucre inter-
» verti, additionnées de 20 à 30 grammes environ d'extrait
» Liebig par litre. Dans tous les cas, *le liquide reste limpide*,
» *il ne se dégage aucune trace de gaz* ; le ferment tombe au
» fond des vases, où il forme une couche légère, continue,
» d'un aspect blanchâtre. Dans du bouillon de Liebig seul, non
» sucré, le ferment reste sans développement et sans effet. Il
» vit indifféremment, en surface ou en profondeur, en présence
» ou en l'absence de l'air. »

Il importe de remarquer, ici, que, dans les fermentations effectuées par MM. Gayon et Dubourg, le liquide *est resté tou-*

jours clair; ce ne serait donc pas, contrairement à l'opinion antérieurement admise, à cause des ferments mannitiques, *que les vins mannités étaient troubles*.

Il faut remarquer aussi que, dans les mêmes fermentations, il ne se dégage « *aucune trace de gaz* », en sorte que ces fermentations ne seraient pas des fermentations, au sens ordinaire et étymologique du mot. Fermentation ne vient-il pas, en effet, du latin « *fervere* », *bouillir*, et les fermentations n'ont-elles pas reçu ce nom, parce qu'elles sont l'image de l'ébullition, à cause du dégagement gazeux qui s'y produit?

Cependant, on peut sans inconvénient, cette remarque une fois faite, donner, *par extension*, aux transformations observées par MM. Gayon et Dubourg, le nom de fermentation, puisqu'elles sont produites par l'activité d'un microorganisme analogue aux ferments proprement dits. Mais cette remarque était d'autant plus nécessaire que, d'après une opinion très répandue, la mannite se produirait pendant les fermentations *tumultueuses* des moûts, fermentations auxquelles, en raison de cette opinion, on avait même donné le nom de « *mannitiques* ». Enfin, la même remarque a aussi une grande importance, au point de vue chimique, parce que la transformation du glucose en mannite est constituée par une hydrogénation, et qu'il faut admettre que l'hydrogène, qui pourrait être mis en liberté, par le ferment, en s'attaquant à une partie du glucose, se fixerait, sans qu'il s'en perde une « *trace* », à l'état gazeux, sur le glucose qui devient mannite.

MM. Gayon et Dubourg rendent ensuite compte de la fermentation mannitique dans les termes suivants :

« La transformation du sucre réducteur en mannite est assez » rapide au début de la culture ; elle se ralentit plus tard et » atteint une limite qui, dans nos expériences, a varié entre 25 » et 30 grammes par litre. Cette limite dépend *de la richesse* » *du milieu en éléments nutritifs*, de la quantité initiale de

» sucre et d'acide, de la température, etc... La proportion
 » des acides formés suit une marche parallèle à celle de la
 » mannite.

» Le tableau suivant présente, comme exemple, les phases
 » successives d'une fermentation accomplie *à la température*
 » *de 35 degrés*, dans du bouillon Liebig, renfermant 25 gram-
 » mes de matières nutritives, 103 gr. 10 de sucre interverti et
 » 1 gr. 58 d'acidité initiale par litre :

	En 9 jours	20 jours	30 jours
Sucre disparu par litre	27 gr. 28	38 gr. 37	42 gr. 68
Mannite formée —	21 gr. 46	29 gr. 99	31 gr. 46
Acides formés en SO^*H^2	fixes . . —	1 gr. 98	3 gr. 36
	volatils . —	3 gr. 06	4 gr. 33
	totaux. . —	5 gr. 04	7 gr. 69
		8 gr. 23	

Si l'on prend le rapport du poids de la « mannite formée »
 au poids du « sucre disparu », à chaque époque d'observation,
 on trouve que ce rapport est :

$$\begin{aligned} \text{Au bout de 9 jours. . . .} & \frac{21,46}{27,28} = 0,77 \\ \text{Au bout de 20 jours. . . .} & \frac{29,99}{38,37} = 0,78 \\ \text{Au bout de 30 jours. . . .} & \frac{31,46}{42,86} = 0,73 \end{aligned}$$

On voit ainsi que ce rapport, *qui devrait être constant dans*
une fermentation définie, après avoir légèrement augmenté
 quand on passe de la période de 9 jours à celle de 20 jours,
 diminue ensuite sensiblement quand on passe de la période de
 20 jours à celle de 30 jours. Mais, pour être certain que la
 diminution de ce rapport continue, quand la période d'obser-
 vation se prolonge, il faudrait, au moins, une observation de
 plus. En admettant, néanmoins, cette hypothèse, on conce-
 vrait que ce rapport pût diminuer jusqu'à 0,36 ou 0,34, *pour*

une période d'observation de 8 mois (1), comme il est arrivé dans l'expérience des vins n° 1 et n° 2, citée au début du mémoire de MM. Gayon et Dubourg.

Mais on peut trouver une autre explication, pour justifier l'écart présenté par les deux genres d'expériences, c'est que, dans les vins 1 et 2, le ferment mannitique n'était *pas pur*, tandis que dans la culture citée en dernier lieu, le ferment avait été *sélectionné*, ce qui devait assurer un rendement plus élevé dans la transformation en mannite d'une quantité donnée de glucose. Mais alors, on arrive à cette conséquence, que, dans la dernière culture, où le ferment est considéré comme pur, le rendement de mannite, par rapport à un poids déterminé de glucose, *aurait dû être aussi plus élevé* que dans l'expérience faite avec le vin n° 4, où le ferment n'était pas plus sélectionné que dans les échantillons 1 et 2. Et c'est précisément tout le contraire que l'on constate, puisque, dans la culture pure, ce rendement varie de 0,78 à 0,73, tandis que, dans l'expérience du vin n° 4, il est égal à 0,83.

On ne peut donc expliquer, en définitive, ni les écarts des rendements en mannite que présente la fermentation observée en milieu défini, ni la différence existant entre ces rendements et ceux qui furent constatés dans les *expériences directes sur les vins* par l'AUGMENTATION du degré de pureté du ferment mannitique.

J'aurai, d'ailleurs, l'occasion de montrer des différences plus grandes encore de rendement, au cours d'une même expérience, en continuant l'examen des observations de MM. Gayon et Dubourg, dont voici la suite :

« Pendant la durée de l'expérience, la rotation exprimée en

(1) A supposer, bien entendu, que la marche de la fermentation fût assez lente pour que la transformation du sucre se prolonge aussi longtemps.

» degrés saccharimétriques est passée de — 18,8 à + 6,6, ce
 » qui indique que, des deux sucres constituant le sucre inter-
 » verti, le lévulose est plus apte que le glucose à s'hydrogéner,
 » pour former de la mannite.

» Si la proportion initiale de sucre réducteur est trop forte,
 » la fermentation s'arrête, en général, avant que le liquide
 » soit devenu dextrogyre ; mais dans ce cas la rotation gauche
 » diminue considérablement. C'est ce qui arrive avec le moût
 » naturel de raisin, qui donne, d'ailleurs, les mêmes produits
 » que le bouillon Liebig sucré.

» Ainsi, avec un moût renfermant 186 gr. 92 de sucre et
 » 3 gr. 79 d'acide par litre, on a obtenu :

		En 34 jours	En 48 jours
Sucre disparu.	par litre	28 gr. 12	37 gr. 66
Mannite formée.	—	19 gr. 20	29 gr. 58
Acides formés en SO^4H^2	{ fixes. . .	— 1 gr. 40	2 gr. 61
	{ volatils. —	3 gr. 89	4 gr. 10
	{ totaux . —	5 gr. 29	6 gr. 71

Si l'on calcule encore le rapport du poids de la « mannite
 formée » au poids du « sucre disparu », on trouve :

$$\text{Au bout de 34 jours. . } \frac{19,2}{28,12} = 0,68$$

$$\text{Au bout de 48 jours. . } \frac{29,58}{37,66} = 0,78$$

soit un ÉCART DE RENDEMENT DE 10 0/0 entre la plus petite
 période et la plus grande, écart qui est d'ailleurs en SENS CON-
 TRAIRE de ceux qui ont été relevés plus haut, pour une expé-
 rience analogue. Mais si l'on considère la valeur du rapport,
 pour la période comprise entre le 34^e et le 48^e jour, l'écart
 devient bien plus grand encore. En effet, la valeur de ce rap-
 port est :

$$\frac{29,58 - 19,2}{37,66 - 28,12} = \frac{10,38}{9,54} = 1,08$$

EN SORTE QUE LE POIDS DE LA MANNITE FORMÉE, PENDANT CETTE PÉRIODE, SERAIT UN PEU PLUS GRAND QUE LE POIDS DU SUCRE DISPARU.

Si l'on fait le même calcul pour la période comprise entre le 20° et le 30° jour, dans l'expérience rapportée plus haut, sur le sucre interverti, on trouve le rapport :

$$\frac{31,46 - 29,99}{42,86 - 38,37} = \frac{1,47}{4,49} = 0,33$$

et l'on voit que, dans cette expérience, le rapport de la mannite formée au glucose disparu tombe, en suivant les périodes d'observation, de 0,77 à 0,33, tandis que, dans l'expérience faite sur le moût, le même rapport montait, suivant les mêmes circonstances, de 0,68 à 1,08, ce qui fait, en considérant l'ensemble des deux expériences, UN ÉCART DU SIMPLE AU TRIPLE ! Il est donc impossible de considérer la fermentation ainsi observée, comme une *fermentation définie*.

En continuant leurs recherches, MM. Gayon et Dubourg ont constaté qu'en diminuant la proportion de sucre ou, mieux » encore, en substituant du lévulose au sucre interverti, la » fermentation mannitique est à la fois plus rapide et plus » complète. Ainsi, avec une solution d'inuline saccharifiée, » on a obtenu, par litre :

	En 7 jours	En 19 jours
Lévulose disparu	37,35	49,50
Mannite formée	26,62	35,66
Acidité totale en SO^4H^2 . . .	6,54	8,83

» *Tout le lévulose avait fermenté.* »

Si l'on calcule le rapport du poids de la mannite formée à celui du lévulose disparu, on trouve cette fois :

$$\begin{aligned} \text{Au bout de 7 jours.} & \quad \frac{26,62}{37,35} = 0,71 \\ \text{Au bout de 19 jours.} & \quad \frac{35,66}{49,50} = 0,72 \end{aligned}$$

valeurs peu différentes ; mais si l'on prend le même rapport pour la période comprise entre le 7^e et le 19^e jour, on trouve

$$\frac{35,66 - 26,62}{49,50 - 37,35} = \frac{9,04}{12,15} = 0,74$$

en sorte que l'augmentation que l'on constate, en considérant l'ensemble des deux premières périodes s'accuse, lorsque l'on considère l'intervalle compris entre les fins de ces deux périodes, et elle s'accuserait encore davantage, s'il y avait des observations plus rapprochées de la fin de l'expérience.

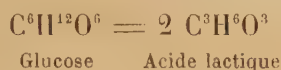
Cependant ce n'est pas la constance ou la variation de ce rapport qui présente, dans cette expérience, le plus grand intérêt ; ce sont la nature et la proportion des corps formés, d'après lesquelles MM. Gayon et Dubourg croient pouvoir arriver à l'équation de la fermentation mannitique.

« Si maintenant, disent-ils, dans les résultats, on exprime » les acides formés, fixes et volatils, non plus en acide sulfurique, mais bien respectivement en acide lactique et en acide acétique, on aura, avec la mannite, LES ÉLÉMENTS D'UNE » VALEUR APPROCHÉE DE L'ÉQUATION DE LA FERMENTATION MANNITIQUE. Ce calcul, appliqué à la fermentation du lévulose » citée plus haut, donne :

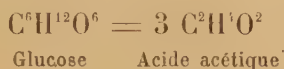
Mannite.	35,66	soit en centièmes	72,0
Acide lactique	5,01	—	10,4
Acide acétique.	7,47	—	15,1
MATIÈRES NON DOSÉES. . .	1,36	—	2,8
Lévulose disparu . .	49,50	—	100,0

« La présence de l'acide lactique et de l'acide acétique n'a pas lieu de surprendre » — disent MM. Gayon et Dubourg, pour expliquer la formation de ces acides dans la fermentation mannitique — « car ils résultent d'un simple dédoublement de la molécule de sucre, et, d'autre part, on sait qu'ils prennent naissance, dans une foule de circonstances, sous l'influence d'un grand nombre de microbes ».

Effectivement, l'acide lactique résulte du dédoublement d'une molécule de glucose, dédoublement exprimé par l'équation :



et l'on peut admettre que l'acide acétique résulte du détriplement de la molécule du glucose, exprimé par l'équation :



Mais précisément à cause de cette relation entre les acides lactique et acétique et le glucose, *la formation de ces acides ne peut servir à expliquer la production de la mannite*, parce qu'elle n'est pas corrélative d'une mise en liberté d'hydrogène et que la mannite ne peut dériver du glucose que par fixation d'hydrogène.

Aussi MM. Gayon et Dubourg pensent-ils que « c'est dans » les MATIÈRES NON DOSÉES *qu'il faudrait, VRAISEMBLABLE-* » MENT, *chercher le complément d'hydrogène qui s'est fixé sur* » les trois quarts du sucre et l'a transformé en mannite ».

Mais si l'on fait le calcul, on trouve que le poids des *matières non dosées* est BEAUCOUP TROP FAIBLE pour expliquer la formation de la mannite.

En effet, en se plaçant dans les conditions théoriquement les plus favorables, c'est-à-dire en admettant que tout l'hydrogène, contenu dans une molécule de glucose, soit utilisé pour hydrogéner d'autres molécules de glucose, la première molécule laisserait, pour résidu $\text{C}^6 + \text{O}^6$, et les 12 atomes d'hydrogène éliminés se fixeraient sur 6 autres molécules de glucose, pour donner 6 molécules de mannite, en sorte que le rapport du poids du résidu, d'où l'hydrogène se serait séparé, au poids de la mannite formée serait :

$$\frac{\text{C}^6 + \text{O}^6}{6 \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6} = \frac{168}{182 \times 6} = \frac{168}{1098} = 0,154$$

D'autre part, le rapport du poids des *matières non dosées* au poids de la mannite formée, dans l'expérience de MM. Gayon et Dubourg, est :

$$\frac{1,36}{35,66} = 0,038$$

en sorte que le poids des matières non dosées devrait être AU MOINS 4 fois plus grand, DANS L'HYPOTHÈSE LA PLUS FAVORABLE, pour pouvoir expliquer la formation de la mannite. Or, EN RÉALITÉ, ce poids devrait être encore plus considérable, car, dans l'hypothèse faite, le résidu de la molécule de glucose ($C^6 + O^6$) devrait constituer de l'oxyde de carbone ($C^6 + O^6 = 6 CO$), et MM. Gayon et Dubourg ont observé qu'il n'y a pas trace de dégagement gazeux. Dans leurs fermentations, il ne se dégage donc pas, il ne se produit donc pas d'oxyde de carbone, et le résidu, d'où l'hydrogène doit se séparer, a une constitution plus complexe que l'oxyde de carbone, et son poids doit être plus élevé que la valeur minima précédemment assignée.

En résumé, la nature et les proportions des corps trouvés, dans cette expérience, ne permettent pas d'expliquer la formation de la mannite et ne peuvent conduire à l'équation de la fermentation mannitique, et cette impuissance tient précisément à ce qu'il n'y a pas de relation de dépendance entre la formation des acides lactique et acétique et celle de la mannite, et que les corps non dosés, quelle que puisse être leur nature, sont en proportion beaucoup trop faible pour pouvoir justifier la formation de la mannite, dans la proportion où elle se trouve. Enfin, la constatation de l'impuissance où l'on se trouve à établir cette équation, au moment où l'on pouvait se croire le mieux en mesure de le faire avec exactitude, renforce la conclusion, déjà tirée précédemment, que la fermentation observée *n'est pas une fermentation définie.*

Contrairement à l'opinion de M. Roos, MM. Gayon et Du-

bourg pensent que la fermentation mannitique peut s'effectuer, à la cuve, en même temps que la fermentation alcoolique et que la simultanéité des deux fermentations se produit généralement, lorsque la température est élevée. Ils justifient cette manière de voir par l'expérience suivante :

« En ensemençant, en même temps, du ferment mannitique et du *S. pastorianus* pur dans du bouillon Liebig contenant 113 gr. 62 de sucre et 2 gr. 75 d'acidité par litre, nous avons obtenu, en quelques jours, à la température de 35°, un liquide fermenté ne renfermant plus de sucre et composé comme suit :

» Alcool pur	6°, 4
» Mannite	5 gr. 12 »

Ils conseillent, « pour éviter autant que possible, dans la pratique, la maladie des vins mannités » de « favoriser tout d'abord et exclusivement la fermentation alcoolique », en maintenant la température, à l'aide d'un réfrigérant, au-dessous de « 30°, pendant toute la durée de la fermentation ».

J'ai déjà dit précédemment qu'on ne pouvait qu'approuver l'usage des réfrigérants, en pays chaud, pendant la vinification ; mais il ne semble pas que ce moyen soit infaillible, puisque MM. Gayon et Dubourg eux-mêmes ont observé la formation de la mannite dans certains vins, et en forte proportion, à basse température (vin n° 4). Le meilleur moyen de favoriser la fermentation alcoolique et d'éviter, par là, toutes les maladies des vins, quelles qu'elles soient, c'est d'employer un bon levain, fait avec les meilleurs raisins qu'on aura pu se procurer, et après avoir eu soin de vérifier la pureté de ce levain au microscope. Le vin fermentera ainsi normalement et rapidement et se conservera sûrement, lors même qu'il s'y formerait, dans la suite, un peu de mannite. L'emploi du levain, préparé avec des raisins de bon crû, est, d'ailleurs,

un des moyens préconisés par M. Gayon pour améliorer la vinification.

MM. Gayon et Dubourg terminent leur mémoire, en *démontrant* que « *la maladie des vins mannités n'est pas la même que celle des vins tournés* », *démonstration* essentielle, puisqu'on a fréquemment trouvé de la mannite dans des vins tournés. Ils concluent que les vins mannités « *doivent être considérés comme des vins malades au même titre que les vins piqués ou tournés.* »

Mais, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer au début, il y a une différence essentielle entre un vin qui contient une dose normale d'acide acétique et un vin qui en contient une dose excessive ; si le second est malade, le premier est sain et bien constitué. La même distinction aurait dû, il me semble, être faite, même *à priori*, entre les vins bien constitués, qui ne présentent pas une teneur de mannite exagérée, et ceux qui en renferment une trop forte proportion : si les derniers doivent, à juste titre, être considérés comme malades, il ne serait pas légitime de regarder les premiers comme malades également.

Si la *présence* de la mannite, depuis les travaux postérieurs à ceux de M. Carles, n'est plus considérée comme la caractéristique d'une falsification, elle ne peut pas non plus être considérée comme la caractéristique d'une maladie, de même que *la seule présence* de l'acide acétique ne peut être considérée comme caractérisant l'acescence.

On voit, par cette longue analyse, que, malgré les résultats précieux, obtenus par MM. Gayon et Dubourg, dans leurs recherches, le mécanisme de la transformation qui amène la production de la mannite ne se trouve pas expliqué par les résultats de leurs expériences.

Il n'est donc pas sans intérêt d'examiner les diverses hypothèses qui ont été émises pour expliquer la formation de ce corps :

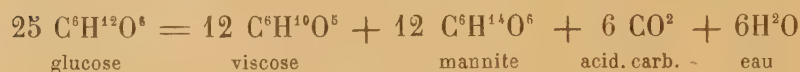
1° *Hypothèse du siroco.* — D'excellents esprits ont cru devoir expliquer la formation de la mannite, par l'influence du siroco sur les raisins, avant la vendange. Cette hypothèse a contre elle l'observation faite par M. Blarez, dans la note analysée plus haut ; car il fait remarquer que les vins dont il avait étudié la fermentation, aux environs de Bordeaux, et qui contenaient une forte proportion de mannite, provenaient de raisins qui n'avaient « *pas souffert, du moins d'une façon apparente, du siroco ou des vents brûlants des 15 et 16 août.* »

D'autre part, des raisins très maltraités par le siroco, en Algérie, pendant l'été exceptionnel de 1893, ont donné du vin exempt de mannite. Il est vrai que les moûts fournis par ces raisins, ayant une teneur de sucre beaucoup trop élevée, avaient été additionnés d'eau, en proportion convenable, ce qui les avait ramenés à une composition normale. La fermentation s'était alors effectuée régulièrement, et la production de la mannite avait été évitée. C'est même parce que cette pratique avait été couramment suivie dans une grande partie du département de Constantine, tandis qu'elle n'était pas répandue dans ceux d'Alger et d'Oran, que les vins de la première région échappèrent aux tracasseries exercées pour raison de mannite, alors que ceux de la seconde région, qui provenaient fréquemment de moûts trop sucrés, furent souvent saisis par la douane, qui y trouvait de la mannite. Les viticulteurs algériens bien avisés avaient donc, en pratiquant rationnellement le mouillage à la cuve, et sans recourir à l'addition d'acide tartrique, conseillée dans le Bordelais, trouvé le moyen d'éviter la production de la mannite.

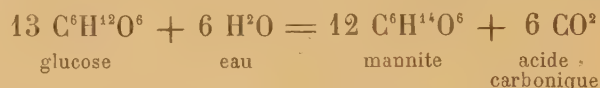
2° *Hypothèse de la fermentation visqueuse.* — La première hypothèse qui s'est présentée à l'esprit de ceux qui se sont occupés de la question de la mannite, c'est que ce corps pouvait être produit naturellement dans le vin par une *fermentation visqueuse*.

Cette fermentation a été surtout étudiée par Pasteur, qui observa qu'elle s'effectuait à 30°, sous l'action d'un ferment, en globules ronds, de 1 μ ,2 à 1 μ ,4, réunis en chapelets et accompagnés de cellules à forme irrégulière, un peu plus grosses que les levures elliptiques du vin.

D'après Pasteur, les cellules irrégulières produisent la viscose sans mannite, et les globules ronds donnent un nombre égal de molécules de viscose et de mannite, d'après l'équation :



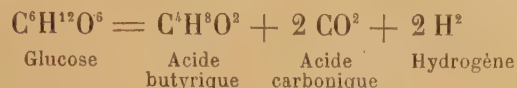
Or, dans les expériences auxquelles j'ai pris part, avec mon frère, nous avons vu la mannite se former dans le vin, sans qu'il se formât de viscose. On a proposé, il est vrai, pour expliquer la formation de la mannite sans viscose, l'équation :



d'après laquelle la moitié de l'hydrogène nécessaire à la formation de la mannite serait fournie par l'eau. Et ceci semblerait pouvoir faire admettre que, dans l'expérience de MM. Gayon et Dubourg, rapportée plus haut, le résidu d'où a été séparé l'hydrogène soit plus faible que la limite que je lui ai assignée d'abord. Mais il n'en est rien, en réalité, car l'équation précédente admet un dégagement d'acide carbonique tandis que MM. Gayon et Dubourg ont constaté qu'il ne se dégageait pas *trace de gaz*. En sorte que l'impossibilité que j'ai montrée d'expliquer la formation de la mannite, dans l'expérience de MM. Gayon et Dubourg, subsiste.

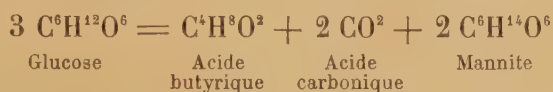
3° *Hypothèse de la fermentation butyro-mannitique.* — Dans les fermentations butyriques ordinaires, c'est-à-dire faites en vue de la préparation de l'acide butyrique, et *en milieu maintenu neutre par de la craie*, on a constaté la présence de la

mannite, dans certains cas, comme produit accessoire. La formation de la mannite, dans ces conditions, est attribuée à l'action de l'hydrogène mis en liberté par la fermentation butyrique. Cette fermentation est couramment exprimée par l'équation :



qui met en évidence une production d'hydrogène, et l'expérience montre qu'il se dégage effectivement de l'hydrogène.

Si l'on admet qu'une partie de cet hydrogène se fixe sur une partie du glucose, pour former de la mannite, on rendra compte du phénomène résultant par l'équation :

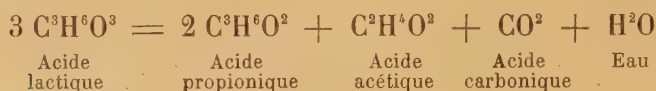


Or, j'ai eu l'occasion d'observer, avec mon frère, une fermentation butyrique, non en milieu artificiel, mais dans un vin. Nous avons noté, pendant tout ce temps, la formation successive d'acide butyrique, d'éther butyrique, d'acide butyrique, d'éther butyrique et ainsi de suite jusqu'à la fin ; mais, à ce moment, la recherche de la mannite nous conduisit à un résultat nettement négatif. On ne peut donc, pour expliquer la formation de la mannite dans le vin, adopter l'hypothèse de la fermentation butyro-mannitique, tout ingénieuse et élégante qu'elle est.

4° *Hypothèse de la fermentation propionique.* — Certains analystes ayant trouvé de l'acide propionique dans les vins mannités, on a cru pouvoir attribuer la formation de la mannite à l'activité du bacille propionique.

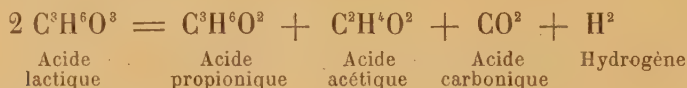
On admet généralement, d'après les travaux de Fitz, que l'acide propionique se forme, à partir de l'acide lactique —

qui provient lui-même du dédoublement du glucose — d'après l'équation :



Mais cette équation ne montre pas la production d'hydrogène qui serait nécessaire pour la transformation du glucose en mannite.

Il est vrai qu'on pourrait écrire une équation qui mettrait en évidence une mise en liberté d'hydrogène et la plus simple serait la suivante :



Mais cette dernière équation n'a pas encore été proposée, et on ne voit pas qu'il soit bien nécessaire de l'admettre, uniquement pour étayer l'hypothèse de la fermentation propionomannitique, qui ne s'impose nullement, la mannite se rencontrant aussi bien en l'absence de l'acide propionique que simultanément avec lui.

Ainsi, les différentes vues qui ont été émises pour interpréter la présence de la mannite dans le vin, DANS L'HYPOTHÈSE D'UNE MALADIE, ne permettent pas de rendre compte de la formation de ce corps.

Je vais maintenant exposer les recherches qui permettent d'expliquer cette formation, *en dehors de toute hypothèse de maladie*, et qui ont fait entrer la question dans sa troisième phase.

Troisième phase de la question :

La présence de la mannite, dans le vin, n'est la caractéristique ni d'une sophistication, ni d'une maladie, et elle peut s'expliquer par la transformation normale d'un principe sucré, non directement fermentescible, qui existe naturellement dans les moûts.

C'est au cours des recherches vinicoles que nous poursuivions, mon frère et moi, en 1892, que notre attention a été attirée, pour la première fois, sur ce principe sucré, dans l'étude d'un vin de notre collaborateur, M. Péchot, viticulteur à Fouka. La vinification avait été faite dans d'excellentes conditions et terminée en huit jours. Nous avons voulu, pour juger des soins qu'il convenait de donner au vin, après le décuva-ge, vérifier, au moyen de la liqueur cupropotassique, si la disparition du glucose était complète. *Cette disparition était complète et cependant le vin avait un goût nettement sucré.* Nous avons songé alors, pour expliquer cette constatation, à la présence possible d'un peu de saccharose ordinaire, et, après le traitement connu du vin au sous-acétate de plomb et au sulfate de potasse, nous avons chauffé, quelques instants, le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique. L'essai à la liqueur cupropotassique ne donna pourtant pas la moindre réduction. Ce n'était donc pas la saccharose ordinaire. Nous avons alors examiné le cas où le principe sucré aurait été une gomme, une dextrine, une lévuline, un corps enfin voisin du glucose et saccharifiable, à la manière de l'amidon. Au bout de 10 minutes, de 15 minutes de chauffage, d'ébullition, avec de l'acide chlorhydrique, avec de l'acide sulfurique, pas trace de réduction : l'amidon ordinaire, la dextrine, la lévuline n'auraient pas eu besoin d'une minute pour montrer une réduction ; la gomme

signalée par Boussingault aurait donné une réduction abondante au bout de 5 minutes. Quant à la sorbine, qui n'est pas fermentescible, elle est réductrice d'elle-même.

Le vin ne contenait donc aucun des corps que je viens de mentionner, et il n'y avait d'autre parti à prendre que de continuer l'expérience. Nous fîmes donc bouillir la liqueur acide pendant une heure. Alors l'essai, à la liqueur cupropotassique, révéla une faible réduction. Encouragés par ce résultat, nous fîmes bouillir, une heure encore. Cette fois la réduction fut bien nette.

A quelque temps de là, M. le Dr Hoingne, de Boufarik, nous signala un vin d'alicante resté *très doux et qui ne contenait pas de sucre réducteur*. Dans cet échantillon, le principe sucré non réducteur était plus abondant que dans le vin de M. Péchot ; car, soumis aux mêmes épreuves, il nous fournit, au bout de 2 heures d'ébullition, une réduction encore plus nette.

Toutefois ces expériences, quelques significatifs qu'en fussent les résultats, ne jetaient encore aucune lumière nouvelle sur la question de la formation de la mannite, car on ne pouvait voir, jusque-là, aucune corrélation entre la présence du principe sucré en question et celle de la mannite.

Mais, tandis que nous procédions à ces essais, nous poursuivions l'étude d'un vin fait au laboratoire, par nous-mêmes, en vue de déterminer les conditions les plus favorables et les plus faciles à réaliser, pour la vinification des vins blancs, et ce sont les observations, relevées dans cette étude, qui éclairèrent cette question en montrant cette corrélation :

Pour la préparation de ce vin, 50 kilog. de raisin blanc, très mûr, avaient été écrasés et introduits dans une grande bonbonne en verre, bouchée par un bouchon de caoutchouc, percé de deux trous servant au passage de deux tubes, l'un abducteur, très court, l'autre adducteur, plongeant jusqu'au

fond. Le tube abducteur conduisait à une série de flacons de Woolf contenant de l'eau, pour faire barboter l'acide carbonique et aussi pour retenir l'alcool que ce gaz aurait pu entraîner. Le tube adducteur correspondait à un système de deux flacons Deville, à déplacement, destinés à faire passer, de temps en temps, et surtout à la fin de la fermentation, un courant d'air léger, pour ranimer l'activité des levures.

La fermentation suivit une marche tout à fait régulière, exempte à la fois de ralentissements inquiétants et de bouillonnements tumultueux, la température restant d'ailleurs, constamment, très voisine de 24°. Au bout de 8 jours, le *dégagement d'acide carbonique s'arrêta* complètement. Je prélevai une prise d'essai, dans la bonbonne, et essayai le vin à la liqueur de Fehling ; *il ne contenait plus de glucose. La fermentation était donc en l'état terminée et complète.* Un examen microscopique de la levure montra que cette levure était constituée par de magnifiques *saccharomycètes elliptiques*. Si donc ce vin, *produit d'une fermentation effectuée dans les conditions, théoriquement les plus favorables*, renfermait de la mannite, *on ne pouvait en imputer la cause à une fermentation vicieuse.*

Le vin fut alors décanté dans des barils en verre, et cette opération, qui entraînait un peu de lie, représentait bien, en petit, ce qu'est, en grand, dans les cuveries, le décuvage. Nous procédâmes immédiatement à la recherche de la mannite : nous obtinmes un résultat absolument négatif. Mais, en traitant 100 cc. de vin par le sous-acétate de plomb, puis par le sulfate de potasse, et chauffant le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, pendant une heure, nous obtinmes une solution réduisant *abondamment* la liqueur cupropotassique. *Ce vin, qui ne contenait ni glucose, ni mannite, CONTENAIT DONC UNE PROPORTION NOTABLE DU PRINCIPE SUCRÉ NON RÉDUCTEUR, dont la PRÉSENCE avait été reconnue déjà dans les vins de M. Péchot et de M. Hoingne.* Son titre alcoolique était d'ailleurs de 12°5.

Quelque temps après, un essai à la liqueur de Fehling montra que le vin contenait du glucose. Quinze jours après environ, le vin, ayant formé un dépôt assez considérable, fut de nouveau transvasé, et, essayé à la liqueur cupro-potassique : *encore une fois, le glucose avait disparu*. Le titre alcoolique fut pris de nouveau, *on trouva 13°* ; il s'était donc formé 0°5 d'alcool. C'était là une explication toute naturelle de la disparition du glucose, formé après la première décantation ; mais on pouvait néanmoins se demander si une partie de ce glucose n'avait pu servir à former de la mannite. Une nouvelle recherche de ce corps amena un résultat aussi négatif que la fois précédente.

Nous continuâmes, dans la suite, pendant deux ou trois semaines, à refaire les mêmes essais, relatifs au glucose, au titre alcoolique, à la mannite et au principe sucré non réducteur, et nous constatâmes que le titre alcoolique restait invariable, qu'il ne se formait plus de glucose, qu'il ne se produisait pas non plus de mannite et qu'enfin le sucre infermentescible ne diminuait plus. Notons que, pendant ce temps, nous étions entrés en hiver, et que la température, qui était de 22° à 23° au commencement des observations, avait baissé notablement et devait rester, pendant toute la saison, voisine de 15°-16°.

Après avoir attendu deux mois environ, pour constater s'il s'était fait une transformation, nous reprîmes nos essais. Cette fois, la mannite se révéla. Mais le sucre infermentescible n'était plus aussi abondant. En reprenant, de temps en temps, ces essais, nous constatâmes que *la teneur en mannite augmentait, d'une manière continue, et que la proportion du sucre infermentescible diminuait, d'une manière continue également*. A un certain moment, l'essai à la liqueur de Fehling ne nous permit plus de constater une réduction, après l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique : *le principe sucré non réducteur avait disparu*. A ce même moment, le vin contenait une pro-

portion de mannite, 1 gr. 5 environ par litre, qui cessa d'augmenter. La mannite, qui n'avait pu être produite par une fermentation vicieuse, qui ne pouvait pas, non plus, dériver du glucose, tout formé, puisqu'elle était apparue dans un milieu dépourvu de glucose, N'AVAIT PU SE FORMER QU'AUX DÉPENS DU SUCRE INFERMENTESCIBLE.

Il s'agit maintenant de se rendre compte de cette formation.

L'examen, au microscope, du dépôt formé par le vin ne révéla la présence d'aucun microorganisme différent de la levure alcoolique. Si donc une influence biologique est intervenue dans la formation de la mannite, c'est celle du ferment alcoolique. D'ailleurs, on doit admettre également que c'est sous l'influence de la même levure, par l'action de la diastase qu'elle secrète, que s'est effectuée la production du glucose, remarquée dans la première période d'observation. La difficulté avec laquelle le principe sucré non réducteur s'hydrolyse, par l'action des acides minéraux (1), empêche, en effet, de supposer qu'il s'hydrolyse, dans le vin, par l'action des acides organiques.

Comment, maintenant, expliquer que le même principe se soit transformé *en glucose, puis en alcool*, dans la première période de nos observations, et *en mannite*, dans la dernière période ? La différence des deux modes de transformation me paraît trouver son explication dans le principe bien connu du travail maximum ou de l'énergie maxima (2). A la température de 24° ou de 22°, la première transformation, *qui est possible à*

(1) Cette difficulté n'est pas un caractère nouveau qui serait exclusif à ce principe, car elle se présente également avec un sucre connu, le tréhalose ($C^{12} H^{22} O^{11} + 2 H^2O$) trouvé par M. Berthelot donne une manne de Perse et qui se rencontre également dans certains champignons.

(2) Etendu à la chimie biologique.

- *cette température* et qui correspond au maximum d'énergie, s'effectue à l'exclusion de l'autre ; à la température de 15°, où la première transformation *n'est plus réalisable pour des levures qui ont besoin d'une température plus élevée*, c'est la seconde transformation qui s'effectue.

Toutefois, si cette explication parvient à justifier le second mode de transformation dans son résultat brut, elle ne permet pas de se rendre compte du mécanisme de cette transformation. Aussi bien, dans cet ordre d'idées, on en est réduit aux hypothèses ; il est donc permis de dire que, si la formation du glucose comme terme intermédiaire est nécessaire, l'énergie auxiliaire, fournie par cette formation, aide à la production de la mannite, en ce qu'elle permet au glucose, au moment où il se forme, de fixer l'hydrogène fourni par l'activité de la cellule, plus facilement que ne le ferait le glucose tout formé. Quoi qu'il en soit, cette transformation trouve une analogie remarquable dans la transformation du tréhalose ($C^{12} H^{22} O^{11} + 2H^2O$) en mannite, qui a été observée par M. Bourquelot. De même, en effet, que nous vîmes, dans notre vin, la mannite succéder au principe sucré non réducteur, de même, M. Bourquelot vit, dans certains champignons, la mannite succéder au tréhalose : 7 kil. de *lactarius piperatus*, traités par l'eau bouillante, quelques heures après avoir été cueillis, lui fournirent 30 grammes de tréhalose ; un autre lot de la même cueillette de *lactarius*, qui avait été réservé et séché à l'étuve, ne lui donna, au moment de l'examen chimique, que de la mannite. Et dans cette expérience, M. Bourquelot, préoccupé de déterminer l'agent de la transformation, avait rejeté impitoyablement tous les champignons atteints de moisissures et n'avait fait porter ses recherches que sur ceux dans lesquels la seule cellule agissante était la cellule du grand végétal. L'intervention d'un agent spécial est donc également inadmissible dans les deux genres d'expériences.

C'est pourquoi, si l'on admet que la cellule du *lactarius piperatus* a pu réaliser la transformation du tréhalose en mannite, dans l'expérience de M. Bourquelot, il n'y a aucune raison pour refuser d'admettre que, dans notre expérience, la cellule du *saccharomyces* ait pu réaliser la transformation du principe sucré non réducteur en mannite, quelles que soient d'ailleurs les idées que l'on se fasse sur le mécanisme de ces transformations.

L'exemple que je viens d'étudier aussi complètement que possible montre donc qu'il existe dans le vin un principe sucré susceptible, dans certaines conditions, de se transformer *normalement* en mannite. Mais après cette étude, effectuée sur un vin, *fait spécialement en vue d'expériences*, il restait à rechercher, en examinant des échantillons de vins, *destinés au commerce*, aussi variés que possible, *si la présence de ce principe sucré était normale* en même temps que sa transformation en mannite. Et c'est effectivement à cette conclusion que nous arrivâmes en étudiant des vins de cépages différents, provenant des régions les plus diverses et ayant été soumis à des procédés de vinification variés. Nous avons, en effet, rencontré ainsi un grand nombre de vins à fermentation complète et bien constitués, dans lesquels la production de la mannite ne pouvait être attribuée *ni à du glucose tout formé, ni à un ferment de maladie*.

D'ailleurs, dans ces conditions, la teneur en mannite que nous avons observée n'est jamais exagérée ; c'est pourquoi j'estime qu'on doit faire une distinction essentielle entre les *vins bien constitués* qui contiennent peu de mannite et les *vins défectueux* qui en contiennent beaucoup, c'est pourquoi, enfin, je conclus, en dernière analyse, que *la présence de la mannite n'est pas plus l'indice d'une maladie que la caractéristique d'une sophistication*.

DEUXIÈME PARTIE

SUR LES MOYENS DE DOSER LA MANNITE DANS LE VIN

1^o Procédé de M. Carles

M. Carles, qui ouvrit la question de la mannite par sa note sur la caractéristique du vin de figue, présenta, le premier, un procédé de recherche et de dosage de ce corps. Je reproduis textuellement sa description :

« *Essai et dosage.*— 100 cc. de vin sont évaporés au bain-marie, en consistance de sirop, puis abandonnés, pendant
» un jour ou deux, dans un lieu aussi frais que possible. Si la
» matière se prend en masse cristalline, et surtout en îlots
» très nets, formés de cristaux, non pas durs et tenaces comme
» le tartre, mais grêles et frêles, on est en droit de suspecter
» la mannite de la figue.

» Pour la séparer et la doser, le résidu est lavé avec de
» l'alcool à 85°. Ce dissolvant entraîne la glycérine, les acides
» organiques libres et aussi 1/10^e environ de la mannite
» totale. Enfin le résidu est broyé avec un peu de noir animal
» et de sable et épuisé par décoctions successives, avec de
» l'alcool à 85°, jusqu'à obtention de 60 à 90 cc. de liquide.
» Cette solution alcoolique est, en définitive, évaporée au bain-marie, en consistance de sirop, et mise dans un courant d'air.
» Au bout d'un jour ou deux, *toute la mannite a cristallisé.* Il

» ne reste qu'à la séparer des eaux-mères, soit par déplacement avec de l'alcool, soit par compression entre des papiers, » à la sécher et à la peser ».

Je dois, tout d'abord, faire observer que lorsqu'on évapore du vin, *au bain-marie*, en consistance sirupeuse, il ne se forme de cristaux de mannite que lorsque la proportion de ce corps est assez élevée. Il est vrai que M. Carles se plaçait au point de vue de la recherche de la mannite du vin de figue, qui en contenait de 6 gr. à 8 gr. par litre, proportion très suffisante pour obtenir des cristaux dans les conditions où il opérait. Mais il reconnaît que, pour des proportions moindres, la précision du dosage diminue. En effet, dit-il, « si on mélange $1/4$ de vin » de figue et $3/4$ de vin algérien, le coupage est encore reconnaissable à la cristallisation de l'extrait et à son traitement alcoolique, mais *le dosage devient peu précis* ».

Or un tel coupage renfermait, dans l'hypothèse où se plaçait M. Carles, 1 gr. 5 ou 2 grammes de mannite par litre ; par suite le procédé qu'il décrit n'aurait pu permettre de doser, ni peut-être de reconnaître la mannite dans un vin qui en eût renfermé une teneur notablement moindre, 1 gramme ou 0 gr. 5 par exemple.

Il en résulte qu'un grand nombre de vins, *mannités à faible dose*, ont pu, par l'emploi de ce procédé *de recherche*, être considérés comme *exempts de mannite*.

II. — Procédé de M. Blarez

» Pour extraire la mannite, dit M. Blarez, nous avons » évaporé 50 cc. de vin. Après 2 jours de repos, le résidu cristallin a été épuisé par de l'alcool à 85° centésimaux à froid, » de façon à enlever la glycérine, l'acide succinique et les » acides organiques libres, le tannin, les matières colorantes

» et la majeure partie du sucre incristallisable. Le résidu
» insoluble a été épuisé à nouveau par de l'*alcool au même titre*
» *et bouillant*, pour dissoudre la mannite et laisser la majeure
» partie de la crème de tartre et des gommes. Cet alcool a
» donné par évaporation de la MANNITE IMPURE.

» Par ce procédé de traitement, les vins rouges n'abandon-
» nent à l'alcool bouillant, après épuisement à froid, que fort
» peu de matières solubles : le vin A a donné 16 grammes par
» litre ; le vin B, 8 grammes ; le vin C, 13 grammes ».

Ce procédé diffère peu de celui qu'a décrit M. Carles ; cependant on peut remarquer que M. Blarez part d'un volume de vin moitié de celui qu'emploie M. Carles, 50 cc. au lieu de 100 cc. Il est vrai que, dans les vins qu'il étudiait, la mannite était plus abondante que dans les vins examinés par M. Carles, ce qui permettait de réduire le volume initial de l'essai. Mais une différence essentielle paraît exister, dans la dernière opération du dosage ; il semble, en effet, qu'après l'épuisement par l'alcool bouillant, M. Blarez évapore la solution alcoolique à *sec*, pour avoir le poids de la « mannite impure », tandis que M. Carles évapore cette solution en « consistance de sirop » et *laisse cristalliser* la mannite, *qu'il sépare « des eaux-mères »*, soit « par déplacement avec de l'alcool, soit par compression entre des papiers ».

Les deux manières d'opérer entraînent des causes d'erreur. En effet, d'une part, lorsqu'on a épuisé le résidu qui contient la mannite par l'alcool froid et qu'on le reprend ensuite par l'alcool bouillant, l'alcool bouillant dissout, non seulement la mannite, mais aussi des matières qui, lorsqu'on en a séparé la mannite par l'*alcool fort*, se présentent par évaporation de cet alcool, à l'état de sirops incristallisables, et, d'autre part, lorsqu'on retire des cristaux de mannite d'une eau-mère faiblement alcoolique, comme celle qui provient du traitement à l'alcool à 85°, évaporé ensuite au bain-marie, il reste, dans cette eau-

mère, une proportion notable de mannite, qu'on peut précipiter avec d'autres matières, par addition d'alcool absolu.

C'est pourquoi, lorsqu'on veut doser la mannite, il est nécessaire, tout en évitant soigneusement les pertes, de ne la peser qu'à l'état pur. C'est là un point dont je veux montrer toute l'importance, en citant cet exemple :

J'avais eu l'occasion de rechercher la mannite dans une série d'échantillons de vin, provenant de la région de Sidi-bel-Abbès, et j'en rencontrai un qui me fournit, après un traitement au sous-acétate de plomb et la précipitation consécutive de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, un résidu, un peu pâteux mais presque blanc, *constitué par de beaux cristaux de mannite qui ne paraissaient imprégnés que d'une petite quantité de sirop*. CE RÉSIDU PESAIT 16 GRAMMES ET PROVENAIT DE 400 CC. DE VIN. Or le vin en question avait été saisi par la douane, comme renfermant *une proportion de mannite supérieure à la limite tolérée, de 8 grammes par litre*. Je pensai, tout d'abord, en raison du poids, relativement considérable, de ce résidu mannitique, que la saisie était parfaitement justifiée. Mais, en reprenant ce résidu par l'alcool fort, recueillant les cristaux formés, concentrant les eaux-mères jusqu'à formation des derniers cristaux, purifiant chaque portion recueillie par des lavages à l'alcool et des cristallisations successives, *j'obtins, en évitant toute perte, un poids de mannite correspondant à 4 grammes par litre ; le reste du résidu était un sirop incristallisable*.

III. — Procédé de M. Jégou

M. Jégou fait d'abord remarquer que le traitement à froid par l'alcool à 85°, conseillé par M. Carles et par M. Blarez, entraîne une perte de mannite « très variable » « avec la température », le « volume d'alcool employé » et la « concentration des eaux-mères ».

Et il ajoute cette observation essentielle, qui vient corroborer l'une des remarques que j'ai présentées plus haut, en examinant le procédé de M. Carles :

« De plus, lorsque les vins contiennent moins de 3 grammes
» de mannite, les cristaux ne sont pas faciles à reconnaître
» au milieu de la masse des matières extractives et de tartre
» obtenue par *évaporation directe* ».

Puis, il décrit le procédé auquel il s'est arrêté :

« 240 cc. de vin, dit-il, sont portés à l'ébullition pour chas-
» ser la plus grande partie des acides volatiles qui existent
» souvent en grande quantité dans les vins mannités. On
» ajoute, goutte à goutte, une solution étendue de CO^3K^2 , jus-
» qu'à ce que, par agitation, la liqueur prenne une teinte
» verdâtre, puis 20 grammes de noir animal pur. On porte de
» nouveau à l'ébullition et on rétablit le volume primitif avec
» 10 cc. de sous-acétate de plomb et de l'eau distillée. On
» laisse déposer et on filtre.

» Le Pb est précipité par H^2S et on filtre de nouveau pour
» obtenir 200 cc. de liquide.

» Celui-ci ne contient plus qu'une petite quantité de matiè-
» res extractives, de la glycérine, des bases à l'état d'acétates,
» de la lévulose et la mannite qui, seule, cristallise facile-
» ment. On l'évapore au bain-marie en consistance sirupeuse
» et on l'abandonne dans un endroit frais.

» *La mannite ne tarde pas à former des cristaux caractéris-
» tiques.*

» *Ce procédé de recherche est très sensible.*

» *Pour le dosage*, les cristaux sont portés sous le dessicca-
» teur, afin d'avoir une cristallisation aussi complète que
» possible, puis la capsule est inclinée pendant quelques ins-
» tants et on absorbe avec du papier à filtrer le liquide visqueux
» qui s'écoule.

» Les cristaux sont ensuite lavés dans la capsule avec 10 cc.

» d'alcool à 85°, à froid, saturé de mannite à la température de l'appartement ; on laisse déposer, de manière à pouvoir enlever le liquide surnageant au moyen d'une pipette. On renouvelle cette opération avec 10 autres c. m. c. d'alcool saturé de mannite, puis les cristaux sont jetés sur un filtre taré, sur lequel on les lave avec 7 ou 8 cc. d'alcool absolu, versé goutte à goutte. Le filtre avec son contenu est séché à 100° et pesé.

» NOTA. — Si le vin contient plus de 3 ou 4 grammes de glucose, on doit l'éliminer avant de procéder à la recherche de la mannite ».

Ce procédé présente plusieurs améliorations relativement aux procédés examinés précédemment :

1° En premier lieu, M. Jégou part d'un volume de vin plus considérable, 240 cc. au lieu de 100 cc. comme M. Carles, ou de 50 cc. comme M. Blarez. Il est à peine nécessaire de faire remarquer que, en cas d'erreur, l'erreur se trouve ainsi multipliée, quand on ramène les résultats au litre, par un coefficient notablement moindre. Mais, en outre, en opérant sur un plus grand volume, il est plus facile d'éviter les pertes de mannite ;

2° En second lieu, M. Jégou, en dehors d'autres opérations dont l'importance est évidemment moins grande, fait subir au vin un traitement au sous-acétate de plomb, suivi de la précipitation, par l'hydrogène sulfuré, de l'excès de plomb ; et ce traitement, en précipitant un certain nombre de corps, susceptibles de gêner dans l'extraction de la mannite, constitue la principale supériorité de ce procédé sur les précédents ;

3° En troisième lieu, pour purifier les cristaux de mannite, obtenus après concentration, en consistance sirupeuse, de la liqueur d'où a été séparé le sulfure de plomb, M. Jégou, au lieu d'employer simplement de l'alcool à 85°, emploie de l'al-

cool à 85° « saturé de mannite, à la température de l'appartement. »

Il semble que cet alcool à 85°, « saturé de mannite à la température de l'appartement », ne doive plus dissoudre de mannite ; cependant, les matières qui accompagnent la mannite qu'on veut laver viennent modifier le pouvoir dissolvant de l'alcool à l'égard de la mannite ; en outre, la température — à Milianah, en particulier, où travaillait M. Jégou — peut présenter, d'un jour à l'autre, et même du matin au soir, de grands écarts, suivant que le siroco souffle ou ne souffle pas ; en sorte que la solution de mannite, qui a été préparée à saturation à un moment donné, peut ne plus être saturée à un autre moment. Quant à l'écueil qui consiste en ce qu'une partie de la mannite de l'alcool de lavage pourrait se déposer sur la mannite lavée, M. Jégou paraît l'avoir évité, en se servant « d'alcool absolu » pour terminer le lavage.

Qu'il me soit maintenant permis d'indiquer les points faibles de la méthode.

M. Jégou, en parlant de la liqueur d'où a été séparé le sulfure de plomb, s'exprime ainsi : « On l'évapore au bain-marie, » en consistance sirupeuse, et on l'abandonne dans un endroit » frais. La mannite ne tarde pas à former des cristaux caractéristiques. Ce procédé de recherche est très sensible ».

Or, les essais de dosage variés que j'ai exécutés, en suivant une méthode que je décrirai plus loin, m'ont montré que, dans les conditions où se place M. Jégou, la mannite forme bien des « cristaux caractéristiques », mais à la condition d'exister en proportion élevée ; si elle est en faible proportion, elle n'en forme pas, et il arrive même qu'avec une proportion très notable de mannite, on n'obtient que des indices de cristallisation, la masse du résidu restant pâteuse et ne permettant pas d'extraire de la mannite par de l'alcool à 85°. Si, au lieu de chauffer au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, on se borne

à concentrer *jusqu'au* $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{6}$ du volume primitif, de manière à ne produire qu'une altération insensible, et qu'on achève ensuite l'évaporation dans un exsiccateur, la cristallisation de la mannite se produit d'une manière très nette, *après un temps suffisant*, même lorsque la teneur en est très faible. C'est alors seulement que le procédé de recherche devient *sensible*.

Je dois encore faire observer que le « *liquide sirupeux* » que M. Jégou sépare des cristaux de mannite, en l'absorbant avec du papier à filtrer, contient de la mannite, que l'on pourrait retrouver, en partie, en la précipitant par l'alcool absolu.

Ainsi, malgré les améliorations qu'il réalise, le procédé de M. Jégou présente encore des causes d'erreur, dont il est nécessaire de tenir compte.

IV. — Procédé de MM. Gayon et Dubourg.

1° *Essai qualitatif*. — MM. Gayon et Dubourg décrivent d'abord un *essai qualitatif* de recherche de la mannite dans le vin.

« Pour l'essai qualitatif, disent-ils, *il suffit* de faire évaporer lentement, à froid, *2 ou 3 centimètres cubes* de liquide dans un verre de montre ; *au bout de 24 heures*, la mannite, s'il y en a, se présente sous la forme d'aiguilles cristallines très fines, d'un éclat soyeux, rayonnant autour de différents centres, parfaitement distincts des cristaux de tartrate de potasse ou de chaux. *On peut, par ce procédé, en déceler des proportions très faibles ; moins de 1 gramme par litre* ».

Je dois présenter, ici, plusieurs observations :

1° Pour reconnaître le degré de sensibilité de ce procédé, j'évaporerai dans deux verres de montre, placés dans un exsiccateur, respectivement 5 cc. et 10 cc. d'un vin, dans lequel j'avais

déjà, reconnu une proportion de mannite supérieure à 1 gr. par litre. Il se forma des cristaux de tartre très nets, reconnaissables à l'œil nu, principalement dans l'essai à 10 cc., mais pas trace de cristaux de mannite, *même au bout de 15 jours*. Dans un autre essai, fait sur 5 cc. du même vin, il y eut, *au bout de 2 jours*, des cristaux déliés, sur lesquels il n'était pas possible de se prononcer après examen à l'œil nu, mais qui, examinés à la loupe, apparaissaient nettement comme des cristaux de tartre ; *au bout de 8 jours*, il n'y avait pas trace de cristallisation de mannite, qui, cependant, est très reconnaissable, quand elle se forme.

2° Le résidu de l'évaporation du vin ayant été repris par l'alcool absolu me donna une masse pâteuse que je fis bouillir d'abord avec de l'alcool absolu, puis avec de l'alcool à 95°. Les deux liqueurs alcooliques furent évaporées dans un verre de montre et donnèrent un résidu qui ne fournit une cristallisation de mannite qu'*au bout de 8 jours*, et reconnaissable à la loupe seulement ; deux jours après, cette cristallisation était très abondante, mais elle n'était toujours distincte qu'à la loupe.

3° Un certain volume du même vin ayant été soumis au traitement au sous-acétate de plomb et à la précipitation de l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, 10 cc. de la liqueur séparée du sulfure de plomb furent évaporés, dans un verre de montre, à l'exsiccateur. *Au bout de 6 jours* seulement, les cristaux de mannite apparurent, mais sans prendre la disposition rayonnée ou en éventail qu'ils affectent d'ordinaire ; aussi, fallut-il les examiner, à la loupe, pour s'assurer de leur identité. Le lendemain, il y avait un abondant magma d'aiguilles de mannite, reconnaissables à la loupe.

4° Dans deux prises d'essai, de 5 cc., du même vin non traité, je fis dissoudre respectivement 0 g. 005 et 0 g. 010 de mannite et je fis évaporer les 2 solutions dans un verre de

montre. AU BOUT DE 2 JOURS ET NON AU BOUT DE 24 HEURES seulement, je constatai, dans l'essai à 0 g. 010, une cristallisation de mannite abondante, mais comme *recouverte d'un voile*, quoique très reconnaissable à l'œil nu, par sa disposition rayonnée; dans l'essai à 0 gr. 005, il n'y avait que *quelques indices* de la même *cristallisation voilée*, sur lesquels il était impossible de se prononcer après examen à l'œil nu, et pour lesquels la loupe elle-même ne donnait que des probabilités. Le lendemain, la cristallisation avait beaucoup progressé dans le premier essai, et les indices s'étaient accentués dans le second, sans être cependant suffisamment caractéristiques à l'œil nu, mais ils étaient alors parfaitement reconnaissables à la loupe.

Ainsi, un vin, *qui renfermait déjà un peu plus de 1 gr. de mannite* par litre, soumis à l'évaporation directe, dans un verre de montre, à la température ambiante :

1° *Additionné de mannite à raison de 2 gr. par litre*, n'a donné de cristaux de mannite reconnaissables à l'œil nu qu'*au bout de 2 jours*;

2° *Additionné de mannite à raison de 1 gr. par litre*, n'a donné de cristaux indécis de mannite, *reconnaissables à la loupe seulement*, qu'*au bout de 4 jours*;

3° *Sans aucune addition*, N'A PAS DONNÉ DE CRISTAUX DE MANNITE, MÊME AU BOUT DE 15 JOURS ;

En outre :

4° Quand on a repris le résidu de l'évaporation directe de ce vin, non additionné de mannite, successivement par l'alcool froid puis par l'alcool bouillant, on n'a obtenu de cristaux de mannite, *reconnaissables à la loupe seulement*, qu'*au bout de 8 jours*;

5° Quand on a traité le même vin par le sous-acétate de plomb et éliminé l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, la liqueur séparée du sulfure de plomb donne, par éva-

puration dans un verre de montre, des cristaux très nets de mannite, *au bout de 6 jours*.

De tous ces faits découlent immédiatement les conclusions suivantes :

1° Pour qu'un vin donne, *par évaporation directe*, dans un verre de montre, des cristaux nets de mannite, *AU BOUT DE 24 HEURES*, il faut qu'il en contienne une proportion assez forte, *SUPÉRIEURE* d'après l'exemple cité à 3 gr. *PAR LITRE* ;

2° Le traitement à l'alcool du résidu de l'évaporation directe d'un vin permet de trouver de la mannite, s'il y en a, quand le premier essai n'en montre pas ;

3° Le traitement du vin au sous-acétate de plomb suivi de l'élimination consécutive de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré permet de trouver la mannite avec plus de certitude que le traitement précédent ;

4° L'emploi combiné des deux traitements augmente les chances de trouver de la mannite dans les vins qui en contiennent ;

5° Au contraire, quand on ne fait pas ces traitements et qu'on se contente de soumettre les vins à l'essai de l'évaporation directe, on est exposé à considérer comme non mannités des vins qui cependant renferment de la mannite en assez notable proportion ;

6° Il en résulte — et c'est là une conséquence capitale — *que les conclusions d'ensemble, sur les vins mannités, peuvent être complètement changées, s'il arrive que des vins sont considérés comme dépourvus de mannite, uniquement parce qu'on ne leur a pas fait subir les traitements qui permettent d'en trouver.*

2° *Essai quantitatif.* — MM. Gayon et Dubourg exposent ainsi le procédé par lequel ils ont dosé la mannite :

« On concentre au bain-marie 50 cc. de vin jusqu'à consistance fluide ; on laisse cristalliser l'extrait pendant deux ou

» trois jours dans un endroit frais, puis on mélange le résidu
» avec 2 grammes de sable fin calciné. On broie ensuite la
» masse avec un pilon d'agate, en délayant peu à peu avec
» 50 cc. d'alcool à 85° saturé de mannite à la même tempé-
» rature ; on filtre et on laisse égoutter au moins deux
» heures.

» On introduit le filtre et tout son contenu dans un appareil
» à digestion chaude, et l'on traite par 100 cc. d'alcool à 85°
» pendant une heure. Après refroidissement, on distille les
» 4/5 de l'alcool ; on ajoute un peu de noir au liquide restant
» et on filtre ; on lave le noir deux fois avec 50 cc. environ
» d'alcool à 85° bouillant et on évapore à 60°. Le résidu est
» de la *mannite pure*.

» La méthode précédente a été contrôlée par de nombreux
» essais synthétiques et a toujours donné avec exactitude les
» poids de mannite ajoutés, à la condition de faire fermenter
» préalablement le sucre qui pouvait exister dans les liqueurs
» primitives. »

Deux points essentiels sont à retenir dans ces conclusions :
d'une part, MM. Gayon et Dubourg obtiendraient, par leur
procédé, de la *mannite pure* ; et, d'autre part, ils extrairaient
la *totalité* de la mannite. Au premier abord, de telles conclu-
sions, surtout la première, ne sont pas sans causer une certaine
surprise, car elles sont en contradiction avec les observations
de M. Carles et de M. Blarez, qui, en réalité, suivaient une
méthode peu différente. Ce n'est pas, en effet, l'emploi que
font MM. Gayon et Dubourg d'alcool à 85° saturé de mannite,
au lieu d'alcool à 85° non saturé de mannite, qui assure la
pureté de la mannite extraite. Tout au plus pourrait-on admettre
que cette modification contribue à rendre les résultats de
l'analyse *plus exacts*.

Mais si la première conclusion se trouve battue en brèche
surtout par l'observation de M. Blarez, qui déclare obtenir de

la « *mannite impure* », d'un autre côté, les détails de manipulation donnés par M. Jégou, relativement aux précautions qui doivent augmenter la précision du dosage, et les réserves mêmes présentées par M. Carles, vont à l'encontre de la deuxième conclusion, qui vise l'extraction de la totalité de la mannite. L'édifice de ces conclusions se trouve donc ébranlé, dans son ensemble, par des observations antérieures et, par suite, il importait de déterminer, par une expérience de vérification, quelles réserves il convenait de faire sur ces conclusions.

C'est cette expérience que j'ai tenu à faire, en me plaçant, d'ailleurs, dans les conditions les plus favorables pour que la méthode éprouvée se montrât exacte.

Je pris 50 cc. du vin déjà utilisé pour la vérification de l'essai qualitatif, et j'y ajoutai 0 gr. 5 de mannite pure. Ce vin renfermait alors une proportion de mannite *supérieure à 11 gr. par litre*. Si, pour une pareille proportion, la méthode se trouvait en défaut, il est de toute évidence qu'elle serait encore moins applicable pour des proportions inférieures. Le vin, ainsi chargé de mannite additionnelle, fut concentré au bain-marie, et « *l'extrait* », après plusieurs jours de repos, présenta un aspect cristallin parfaitement marqué. Je le broyai, en ajoutant peu à peu 100 cc. d'alcool à 85°, saturé de mannite à la température de la salle, avec 2 gr. de sable fin, siliceux, dépourvu de traces de calcaire, grâce à des lavages à l'acide chlorhydrique. Je filtrai ensuite et laissai égoutter pendant plus de deux heures. Je repris ensuite le filtre et le résidu solide, qu'il avait retenu, par 100 cc. d'alcool à 85°, et je l'épuisai à l'ébullition. La solution obtenue était légèrement colorée; j'y ajoutai 2 gr. de noir animal, puis, après le temps nécessaire pour que le noir produisît la décoloration, je décantai sur un filtre et lavai le précipité, avec de l'alcool à 85° bouillant. La liqueur filtrée fut évaporée, au bain-marie, à une douce chaleur, et le résidu obtenu, séché à l'étuve à 60°-70°. Ce résidu, quoique

séché à cette basse température, était nettement coloré en jaune brun. *Il est donc incontestable qu'il n'était pas constitué par de la mannite pure.* On sait, en effet, — et dans les dosages que j'ai effectués j'ai pu le constater à tout instant — que la mannite pure peut être séchée à 100° et même à 120°, sans s'altérer, et, par suite, sans se colorer le moins du monde. Le poids de mannite impure ainsi recueilli était, d'ailleurs, de 0 gr. 453.

Ce poids est sans doute peu différent du poids de mannite AJOUTÉ à la prise d'essai; mais il est notablement inférieur à celui que contenait effectivement cette prise d'essai, car ce dernier était supérieur à 0 gr. 550.

Ces seules constatations montraient que la méthode était en défaut sur les deux points principaux, puisque, d'une part, la mannite pesée était impure, et que, d'autre part, le poids de mannite trouvé était notablement inférieur au poids de mannite contenu dans le vin. Mais, pour reconnaître jusqu'où l'erreur pouvait s'étendre, il fallait poursuivre les investigations.

Je traitai donc le résidu mannitique impur, précédemment obtenu, comme ceux que j'obtenais, en suivant la méthode d'extraction que j'ai adoptée pour la recherche de la mannite, et que je décrirai en détail, dans la suite.

J'arrivai ainsi, par des cristallisations, des lavages et des évaporations successives, en évitant toute perte, à extraire de ce résidu toute la mannite qu'il contenait. Or, le poids de cette mannite pure était inférieur à 0 gr. 300.

De ces observations, on est forcé de conclure que, même avec un vin contenant plus de 10 gr. de mannite par litre, l'application scrupuleuse de la méthode analytique de MM. Gayon et Dubourg conduit à des résultats trop erronés, et erronés de deux façons : d'abord parce qu'ils accusent une proportion de mannite inférieure à la teneur réelle, et ensuite parce qu'ils font compter, comme « mannite pure », des produits étrangers.

Si telles sont les conclusions auxquelles on aboutit, dans un cas si favorable, on conçoit aisément combien ces conclusions s'aggraveraient, si le vin était moins riche en mannite.

D'ailleurs, *à priori* et avant toute expérience de vérification, en tenant compte seulement des observations faites antérieurement, il était facile de reconnaître les points faibles de la méthode de MM. Gayon et Dubourg.

En effet,

Tout d'abord, MM. Gayon et Dubourg extraient la mannite du résidu de l'évaporation du vin, sans avoir fait subir à celui-ci aucun traitement capable de le débarrasser des matières extractives qui *gênent* la cristallisation de la mannite.

C'est là une lacune capitale qui enlève toute importance au fait de choisir, pour laver ce résidu, de l'alcool saturé de mannite (qu'ils estiment certainement incapable d'en dissoudre de nouveau); car j'ai eu souvent l'occasion de constater, dans les recherches de mannite que j'ai exécutées, que l'*alcool absolu*, dont le pouvoir dissolvant, à froid, vis-à-vis de la mannite, est *pratiquement nul*, LORSQUE CELLE-CI EST PURE, peut devenir *considérable*, lorsque la mannite se trouve associée aux matières extractives du vin EN CERTAINES PROPORTIONS. Et pourtant, lorsque j'ai relevé la première observation de ce genre, j'opérais sur un vin à très faible extrait, et, d'autre part, j'avais, au préalable, précipité la majeure partie des matières extractives qu'il pouvait contenir, par un excès de sous-acétate de plomb. Il y a donc tout lieu de supposer qu'avec le mode opératoire adopté par MM. Gayon et Dubourg, l'alcool à 85°, saturé de mannite, entraîne en dissolution une proportion notable de mannite, *qui doit d'ailleurs varier suivant les circonstances*, conséquence en raison de laquelle les résultats fournis par cette méthode NE SONT PAS COMPARABLES.

En outre, il était encore à présumer, *à priori*, que l'emploi du noir animal, pour décolorer, en dernier lieu, la liqueur d'où

l'on veut faire cristalliser de la « *mannite pure* » devait entraîner des pertes, car ce décolorant ne pouvait manquer d'exercer son pouvoir absorbant sur la mannite en même temps que sur les autres matières, ce qui n'arrive pas, du moins au même degré, lorsqu'on décolore par le sous-acétate de plomb. Une expérience antérieure, dans laquelle un vin, décoloré à froid par le noir animal, avait été incapable de donner, par évaporation spontanée, une cristallisation de mannite, que le même vin, traité par le sous-acétate de plomb, avait facilement donnée, m'avait déjà affermi dans cette opinion. Mais l'expérience directe m'en démontra bien mieux l'exactitude. Après avoir, comme je l'ai dit plus haut, lavé le noir animal, employé pour décolorer la solution de la mannite, avec 100 cc. d'alcool à 85° bouillant, je traitai ce noir par une grande quantité d'eau distillée, à l'ébullition, pendant un certain temps, sans chercher toutefois à l'épuiser complètement.

Cette solution aqueuse fut ensuite concentrée, au bain-marie, et son évaporation fut achevée, à l'air libre, dans un verre de montre. J'obtins ainsi un résidu sec, où l'on voyait de *longues aiguilles de mannite parfaitement incolores et très brillantes*, dont l'ensemble pesait environ 0 gr. 010.

Voilà donc encore une cause d'erreur dans cette méthode et de même sens que les précédentes.

Enfin, il est un dernier point que je veux retenir : c'est la règle énoncée par MM. Gayon et Dubourg et consistant à *faire subir, au préalable, une fermentation alcoolique totale à toute liqueur renfermant du sucre et dans laquelle on veut rechercher la mannite*.

Quelle est donc l'influence de ce sucre ? Cette influence s'exerce-t-elle toujours dans le même sens, quelles que soient les circonstances ? Amène-t-elle dans les résultats une erreur *toujours par défaut ou toujours par excès* ?

En réalité, il aurait importé de faire, même *a priori*, une

distinction entre les différents cas possibles ; car, en dehors de toute donnée expérimentale directe, il est bien évident que, si la mannite est en faible proportion, elle *restera dissoute* dans le sirop de l'extrait, — et, alors, il y aura *erreur par défaut* — tandis que si elle est en forte proportion, comme c'est le cas pour les échantillons analysés par MM. Gayon et Dubourg, elle *cristallisera quand même* ; seulement les cristaux seront imprégnés de sirops et il y aura *erreur par excès* toutes les fois que les pertes ne se trouveront pas compensées.

D'ailleurs cette règle de la fermentation alcoolique préalable, outre qu'elle peut être souvent, dans la pratique, d'une application difficile, ne paraît pas dépourvue d'inconvénients, surtout lorsqu'on admet, comme MM. Gayon et Dubourg, que la mannite est produite par une fermentation.

En particulier, dans l'étude que ces auteurs ont faite pour mettre en lumière les causes de la formation de la mannite dans le vin, lorsqu'ils voulaient connaître, à *un moment donné*, le poids de mannite formé dans les fermentations artificielles, s'ils avaient recours, pour doser cette mannite, à *la fermentation préalable du glucose subsistant*, ils modifiaient, dans un *SENS et dans une MESURE inconnus*, l'état et la composition du liquide analysé.

Et peut-être cette cause a-t-elle contribué, avec celles que j'ai déjà signalées et qui empêchent les résultats des analyses d'être comparables, à produire le manque de concordance et de cohérence que j'ai signalé dans les données recueillies par MM. Gayon et Dubourg sur les « *fermentations mannitiques* » qu'ils ont observées. Ce serait sans doute là une explication de l'impossibilité qu'il y a d'établir, avec ces données, l'équation de la « fermentation mannitique ».

Description du procédé auquel je me suis arrêté pour la recherche de la mannite.— Le principe de ce procédé consiste :

1° A débarrasser le vin de la plus grande partie possible des matières extractives qu'il contient ;

2° A séparer la mannite des autres matières, à l'aide de l'alcool absolu ;

3° A purifier la mannite recueillie par des cristallisations et des lavages appropriés, en évitant les pertes ;

4° Enfin, à rapporter le poids de mannite trouvé au volume de vin qui l'a réellement fourni.

Quant aux détails d'exécution que ce procédé comporte, je pense qu'on les saisira plus facilement, par l'exposé de leur application à un exemple type. Cet exemple, d'ailleurs, montrera la supériorité de ce procédé sur les autres, car il a permis de retrouver un poids très appréciable de mannite dans un cas où ces derniers en auraient tout au plus révélé des traces.

Le vin qui a servi à cet essai était un vin fait en blanc avec du raisin de cinsaut, et dont la composition, intéressante à connaître, peut s'exprimer par le tableau ci-dessous :

Alcool 0/0, en volume.	11,2
Extrait sec. par litre. . . .	14 gr. 1
Cendres. —	1 gr. 89
Acidité, en SO^+H^2 —	4 gr. 1
Bitartrate de potassium —	3 gr. 64
Sulfate de potassium — moins de	1 gr.
Chlorure de sodium. — — . .	»
Matières réductrices — — . .	traces.
Rapp. du poids de l'alcool au poids de l'extrait	6 gr. 3
Somme alcool acide	15 gr. 3.

D'autre part, la fermentation de ce vin s'était effectuée, en *trois jours*, dans des conditions excellentes, et l'emploi d'un réfrigérant avait permis de ne pas dépasser la température de 30°. En raison de toutes ces circonstances, jointes encore à la *faiblesse de l'extrait sec et de l'acidité*, il semblait, si l'on ne tenait compte que des idées généralement admises, que ce vin

remplissait toutes les conditions exigées, pour être *exempt de mannite*. Et pourtant, comme on le verra par la suite, je suis parvenu à en extraire un poids assez notable.

Pour la recherche de la mannite dans ce vin, j'en ai pris exactement 1 litre et j'y ai ajouté 150 cc., soit une proportion de 15 %, d'une solution de sous-acétate de plomb obtenue en dissolvant 350 grammes de litharge avec 500 grammes d'acétate de plomb dans 3 litres d'eau. Le mélange a été agité puis filtré, et la liqueur filtrée a été ensuite débarrassée de l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré. A ce sujet, j'ai remarqué qu'il arrive souvent, lorsqu'on filtre, immédiatement, après l'arrêt du courant, la liqueur incolore d'où le plomb paraît entièrement précipité, que, tandis que les premières portions filtrées ne donnent aucun précipité avec le sulfure ammonique, les dernières portions précipitent nettement par ce réactif. Au contraire, lorsque, après le passage du courant jusqu'à saturation, j'ai laissé la liqueur reposer pendant 12 heures, après agitation, le même accident ne s'est jamais produit. C'est pourquoi je me suis arrêté à cette dernière façon de procéder.

En définitive j'ai recueilli, dans la filtration, exactement 800 cc. de liquide, que j'ai évaporés, au bain-marie bouillant, d'abord dans une capsule, puis dans une assiette, lorsque le volume a été suffisamment réduit, jusqu'à ce que le résidu, qui était sirupeux à chaud, se prit, par le refroidissement, en une masse presque solide.

Ce résidu, après avoir passé 12 heures dans un exsiccateur, présentait, à la surface, plusieurs agglomérations de cristaux de mannite disposés en rayons autour d'un même point. La masse fut alors reprise par de l'*alcool absolu* et pétrie avec cet alcool, à l'aide d'une spatule, afin d'éliminer le sirop qui imprégnait les parties solides. Il s'est formé ainsi, d'une part, un *précipité*

brun gluant et, d'autre part, une *solution alcoolique brune* de 200 cc.

Le précipité gluant a été mis à bouillir, à deux reprises, avec de l'alcool absolu et, à trois reprises, avec de l'alcool à 95° ; la dernière liqueur obtenue avec l'alcool à 95° n'a fourni, par évaporation à l'exsiccateur, qu'un résidu insensible. Par conséquent le précipité gluant avait été épuisé complètement.

Les liqueurs d'épuisement obtenues avec l'alcool absolu ne donnèrent, par évaporation à l'exsiccateur, que des résidus siropeux, d'où il fut impossible de retirer de la mannite ; les liqueurs obtenues, avec l'alcool à 95°, donnèrent un résidu pâteux qui ne fournit que quelques milligrammes de mannite cristallisée.

Il semblait donc qu'il n'y avait dans ce vin que des traces de mannite à peine visibles et reconnaissables, en opérant *sur 1 litre*.

Il est, en effet, expressément admis par les auteurs dont j'ai analysé les publications que le résidu laissé indissous par l'alcool de lavage, fût-ce de l'alcool à 85°, contient la majeure partie de la mannite du vin. Et, de fait, dans de nombreux essais que j'avais exécutés, d'autre part, j'avais extrait, de résidus semblables, de fortes proportions de mannite.

Mais précisément en vue de vérifier l'exactitude de cette manière de voir, j'avais conservé, dans un flacon, la liqueur alcoolique, d'où le précipité gluant avait été séparé. Voyant, au bout d'un certain temps, cette liqueur déposer, sur les parois du flacon, des *cristaux mamelonnés*, je la décantai et l'évapurai, à l'exsiccateur, pour examiner le résidu qu'elle laisserait. Ce résidu, repris par de l'alcool absolu, ne me fournit aucune trace de mannite. D'autre part, je repris les cristaux déposés sur les parois du flacon par de l'alcool à 95° bouillant et j'obtins une solution qui laissa déposer *0 gr. 300 de mannite pure, cristallisée en aiguilles*.

Ainsi donc, tandis que, dans certains cas, le lavage du résidu primitif à l'*alcool froid* pourra, en la précipitant, séparer la mannite des autres matières, *pour la majeure partie*, il pourra, dans d'autres cas, l'entraîner en dissolution, pour la majeure partie ou même totalement.

D'ailleurs, dans la pratique, on peut, sans que le résultat final en soit sensiblement modifié, au lieu d'attendre que la solution alcoolique ait laissé déposer la mannite, évaporer cette solution, à *froid*, à l'*exsiccateur*, et traiter le résidu obtenu de la même façon que le résidu primitif.

J'avais dit au début de cet exposé, que la méthode dont j'allais faire la description se montrait supérieure à celles qui avaient été préconisées antérieurement. Cette supériorité est bien manifeste, en effet, car, en suivant ces méthodes, je n'aurais eu à tenir aucun compte de la solution alcoolique séparée du précipité gluant, et au lieu de RECUEILLIR 0 gr. 300 de mannite, je n'en aurais vu que des TRACES. D'ailleurs il n'est même pas sûr que ces traces se seraient révélées, si, comme M. Carles ou M. Blarez, j'avais lavé le résidu primitif avec de l'alcool à 85°, ou même avec de l'alcool à 85° saturé de mannite, comme MM. Gayon et Dubourg, car je n'aurais pas d'abord débarrassé le vin de la majeure partie des matières extractives qui gênent la cristallisation de la mannite, et, de plus, j'aurais opéré sur un volume beaucoup trop réduit.

Une seule méthode aurait peut-être permis de *déceler* la mannite, c'est celle de M. Jégou, mais, pas plus que les autres, elle n'aurait permis d'*extraire* les 0 gr. 300 de mannite que j'ai recueillis.

Mais outre les différences de principe capitales, qui distinguent, des autres procédés, celui auquel je me suis arrêté, il y a des différences de détail qui ne manquent pas d'importance.

Ainsi, pour le lavage à l'alcool du résidu primitif, j'ai sup-

primé l'emploi du sable, dont je n'ai jamais eu l'occasion de reconnaître l'utilité. J'ai supprimé également l'emploi du noir animal, qui n'est nullement nécessaire pour obtenir une cristallisation de mannite pure, et qui a de graves inconvénients, le charbon absorbant de la mannite dans ses pores.

En outre j'ai supprimé l'opération effectuée par M. Jégou et consistant à faire bouillir le vin avant tout traitement *en vue de chasser les acides volatils*. Cette opération est, en effet, complètement inutile, puisque le traitement à l'hydrogène sulfuré, que l'on effectue ensuite, met en liberté une quantité d'acide acétique beaucoup plus grande que celle des acides volatils contenus dans le vin.

De même pour l'addition de carbonate de potasse, qui ne présente aucun intérêt, dès l'instant que l'on introduit de l'acétate *basique* de plomb.

Quant à la proportion de 15 0/0 de sous-acétate de plomb que j'emploie, et qui est relativement considérable, elle est absolument nécessaire, *surtout avec certains vins rouges d'Algérie*, pour obtenir *sûrement* une décoloration complète.

Enfin, après avoir recueilli la mannite aussi exactement et aussi complètement que possible, il reste à ramener le poids trouvé à un volume déterminé, le litre par exemple. En particulier, dans le cas que j'ai pris pour exemple, les 0 gr. 300 de mannite recueillis proviennent de 800 cc. de la liqueur séparée du sulfure de plomb, qui avait été obtenue, en portant le volume de la prise d'essai de 1000 cc. à 1150 cc. par addition de sous-acétate de plomb.

Si donc :

800 cc. de cette liqueur ont donné 0 gr. 300 de mannite.

1150 cc. de cette liqueur ou 1000 cc. de vin donneraient :

$$\frac{0 \text{ gr. } 300 \times 1150}{800} = 0 \text{ gr. } 432 \text{ de mannite.}$$

Le poids de mannite retrouvé, correspondant à 1 litre du vin essayé, est donc 0 gr. 432.

Il est encore un point sur lequel la méthode présentement décrite diffère des autres : c'est le volume de la prise d'essai.

Sans doute, on peut trouver qu'il n'est pas toujours facile, ou même possible, d'employer, à la recherche de la mannite dans un vin, un litre de ce vin, mais ce volume n'est pas non plus excessif ; en outre, les quantités de réactifs dont l'usage en résulte ne sont pas exagérées et la durée de la recherche n'en est pas augmentée, grâce à l'emploi que l'on peut faire du bain-marie *bouillant* pour effectuer les évaporations.

Seul, jusqu'ici, M. Jégou avait employé un volume assez notable ; mais on ne voit pas pourquoi on choisirait 240 cc. plutôt que tel ou tel autre volume voisin (1). Je crois donc qu'il est préférable de se tenir dans les limites comprises entre 500 cc. et un litre, l'exactitude de la méthode ne variant pas d'une façon considérable lorsqu'on se maintient dans ces limites.

(1) Si ce n'est pour avoir un volume de liqueur filtrée de 200 cc., qui, dans les conditions où opérait M. Jégou, correspondait à 200 cc. de vin, ce qui permettait de ramener le résultat à un litre, en multipliant le nombre fourni par l'analyse par le coefficient 5, qui est d'un emploi très commode, sans doute, mais qui a l'inconvénient d'être un peu trop fort, en cas d'erreur.

CONCLUSION

Si la question de la provenance de la mannite, dans le vin, n'est pas encore élucidée sur certains points, on doit reconnaître que, depuis qu'elle a été posée par M. Carles, on a pu rejeter, à bon droit, bien des interprétations erronées.

Un premier fait reste en tout cas indiscuté : c'est qu'il n'est pas légitime d'attribuer la présence de la mannite, dans le vin, à une addition de vin de figue ; car, d'une part, d'autres jus fermentés peuvent introduire la mannite dans le vin, et, d'autre part, le vin de figue peut en être dépourvu, tandis que le vin lui-même peut en contenir *naturellement*. Mais, ceci une fois acquis, il importait de savoir, lorsque la mannite se trouve *naturellement* dans le vin, si sa présence était *nocive* ou *inoffensive*, et si sa formation était *normale* ou *anormale* et *constituait ou non un vice du vin*.

Sur le premier point, si l'on ne considère que la mannite en elle-même, le doute n'est pas possible, sa présence n'est *dangereuse* en aucune façon et même, *en raison de l'inéaltérabilité relativement grande de ce corps, elle est dépourvue de tout inconvénient*. Bien plus, il peut y avoir un réel intérêt à ce que des produits facilement altérables, comme le sucre, soient transformés en mannite, *plutôt que de subsister dans le vin*, où ils constituent les aliments nécessaires à une foule d'altérations.

Sur le second point, au contraire, la discussion est encore ouverte, et l'on peut dire que, pendant longtemps, cette discussion a plutôt embrouillé qu'éclairci la question.

En effet, si l'on se reporte aux études qui ont été faites après la publication de la note de M. Carles, on voit que la première pensée des observateurs qui ont cherché à déterminer les causes de la *formation* de la mannite, dans le vin, a été d'attribuer cette formation à une *fermentation anormale et vicieuse*. Il semble ensuite que, reconnaissant, dans certains échantillons de vin, toutes les *apparences* du développement de cette *fermentation anormale*, qu'ils *croyaient* être la cause productrice de mannite et qu'ils *considéraient* comme *vicieuse*, parce qu'elle *semblait*, à leurs yeux, provoquer, en même temps que la formation de la mannite *inoffensive*, la formation de corps *nuisibles*, ces observateurs aient tendu uniquement vers ce but : *prouver que ces deux productions étaient corrélatives, sans jamais se demander si, dans certains cas tout au moins, elles ne pouvaient pas être indépendantes*.

Pourtant ces observateurs ne négligèrent pas de faire remarquer que les échantillons, qu'ils choisissaient pour leurs études, étaient *souillés* « *des microorganismes les plus divers* » et, par conséquent, ces échantillons pouvaient et *devaient* même être le siège d'un *SYSTÈME* d'altérations ayant pour conséquence la production *simultanée* de corps *inoffensifs*, comme la mannite, et de corps *nuisibles*, comme les *acides*, *simultanité* qui n'impliquait nécessairement aucune *corrélation*.

Et ce n'est pas en montrant dans de tels échantillons, abandonnés à leurs transformations spontanées, la production de la mannite *progresser* en même temps que celle des acides, que l'on aurait démontré une *dépendance* et une *corrélation* entre ces deux productions. Et même, il n'aurait pas suffi, pour démontrer cette dépendance et cette corrélation, de réaliser des *expériences où la mannite eût été produite en*

même temps que ces acides, grâce à l'activité d'un SEUL ET MÊME organisme, extrait d'un vin mannité, SI LES CONDITIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES N'AVAIENT PAS ÉTÉ, DANS CES EXPÉRIENCES, LES MÊMES QUE CELLES AUXQUELLES ÉTAIENT SOUMIS LES ÉCHANTILLONS DE VIN OU CES DEUX PRODUCTIONS SIMULTANÉES AVAIENT ÉTÉ OBSERVÉES. Il est, en effet, depuis longtemps reconnu que la nature chimique des éléments, entrant dans la constitution d'un milieu nutritif, et la température à laquelle ce milieu se trouve porté peuvent influencer considérablement sur le genre de vie du ferment et modifier profondément les produits élaborés, dus à son activité. Et c'est précisément ce qui a pu arriver dans les expériences de MM. Gayon et Dubourg, au cours desquelles ces auteurs ont jugé à propos, pour faciliter la production de la mannite, de porter les bouillons de culture à 35° et d'y ajouter de l'extrait Liebig, conditions qui n'étaient pas précisément réalisées dans les échantillons 1, 2 et 4, mis en observation dans une pièce froide.

Quoi qu'il en soit de ces vues de principe, à quel résultat ont abouti les recherches effectuées en vue d'expliquer la formation de la mannite, à l'aide des fermentations ?

Ces recherches ont abouti, d'une part, à l'insuccès, relaté par M. Roos lui-même, des fermentations mannitiques *qu'il ne put provoquer, à volonté*, à l'aide de ferments qu'il croyait pourtant mannitiques, et, d'autre part, à ce que MM. Gayon et Dubourg crurent une *approximation de l'équation* de la fermentation mannitique, alors *qu'il était impossible d'établir cette équation* à l'aide des données de leurs expériences, ainsi que je l'ai démontré par le calcul.

Mais, en vérité, le point de savoir si la mannite peut être produite dans le vin par des fermentations spéciales a-t-il une importance capitale, et, fut-il élucidé d'une façon parfaite, aurait-il le pouvoir d'éclairer la question tout entière et permettrait-il de la trancher, dans tous les cas ? En un mot, si

dans *certains* cas, examinés par *certains* auteurs, la cause de la présence de la mannite, dans le vin, était une fermentation de maladie, en résulterait-il que, d'une façon *absolument générale*, la présence de la mannite dans un vin quelconque dût être *forcément* attribuée à cette maladie, *quelle que soit d'ailleurs la PROPORTION de mannite contenue dans ce vin?*

S'il devait en être ainsi, on pourrait s'étonner que personne n'ait songé à étudier cette « *maladie* » dans les vins du Bordelais, signalés, déjà avant la note de M. Carles, comme renfermant de la mannite, ou, tout au moins, que personne n'ait, après les travaux que cette note a provoqués, songé à attribuer à cette cause la formation de la mannite dans ces vins.

Mais, en réalité, une telle conception aurait eu peu de chances d'être admise, ne fût-ce qu'en raison du sentiment du public, qui n'a jamais été porté à suspecter les vins de luxe du Bordelais, pour quelques décigrammes de mannite trouvés par les chimistes.

Dès lors, si l'on admet, *sans réserve*, que, pour ces vins de luxe, la présence de la mannite n'est pas une cause de *dépréciation*, ni un indice de *maladie*, pourquoi refuserait-on de l'admettre, pour les vins moins haut cotés sur les marchés ?

Si la simple logique me permet d'invoquer aucun argument en faveur d'une telle manière de faire, l'esprit scientifique, de son côté, impose d'envisager cette hypothèse, à savoir : que quand bien même la mannite serait produite, dans certains vins, par une fermentation de maladie, elle pourrait l'être, dans d'autres vins, par une cause différente et normale.

Mais, pour arriver à la vérification de l'exactitude d'une telle hypothèse, *si tel avait été leur objectif*, les observateurs qui ont cherché à expliquer, par les fermentations, la formation de la mannite, se trouvaient, en faisant porter leurs recherches sur des échantillons profondément altérés, dans des conditions

peu favorables à cet objectif, alors même qu'ils n'auraient pas été guidés par l'idée préconçue de la corrélation de la production de la mannite et de la production des acides.

Il était au contraire tout indiqué que, pour atteindre le but, il était préférable d'examiner des vins dépourvus de toute altération, des vins ayant conservé leur constitution normale. Et précisément ces auteurs *n'ont signalé AUCUN échantillon de ce genre, comme leur ayant révélé la présence de la mannite.* Pourtant de tels cas se présentent ; ils sont *nombreux*, et je puis même dire qu'ils forment la grande majorité dans les échantillons où j'ai trouvé de la mannite.

A quelle cause donc attribuer cette lacune ? Je crois qu'une seule raison peut, ici, être invoquée : c'est L'INFLUENCE DES PROCÉDÉS DE DOSAGES SUR L'ISSUE DES RECHERCHES EFFECTUÉES EN VUE DE RECONNAÎTRE LA PRÉSENCE DE LA MANNITE.

Mais quel que soit le procédé de dosage adopté ; quelles que soient aussi les autres conditions initiales, il est une de ces conditions qu'il importait, au plus haut point, de réaliser : *avant d'entreprendre l'étude d'un vin, en vue de déterminer les causes de la formation de la mannite, il fallait choisir un échantillon DÉPOURVU DE MANNITE.* De cette façon-là seulement, par l'examen de l'état du vin, *antérieurement* et *postérieurement* à la formation de la mannite, si cette formation se réalisait, on pouvait juger des effets et des causes ; car, *avec les échantillons plus ou moins profondément altérés*, où l'on trouvait de la mannite *toute formée*, on ne pouvait pas savoir si cette formation n'était pas postérieure ou antérieure à l'altération, et n'en était pas, par suite, indépendante.

Or, c'est précisément la condition qui a été réalisée, dans les expériences que j'ai poursuivies, sur le vin fait au laboratoire, et dont j'ai rendu compte dans la première partie de ce mémoire. Et le résultat de ces expériences a été de montrer, par une étude aussi précise que le comportaient les circons-

tances, l'exactitude de cette hypothèse, dont l'examen s'imposait *à priori* : *la mannite peut se former d'une façon normale dans le vin sans l'intervention d'un ferment de maladie et sans amener aucune dépréciation du produit.*

Est-ce à dire, maintenant, que ce mode de formation est *absolument général et exclusif*, et que, si l'on en admet la réalité, il faut rejeter toute autre conception ? En aucune façon : *pas plus que la doctrine de la fermentation SPÉCIALE n'excluait l'idée d'une production NORMALE, la conception de la production NORMALE n'exclut l'idée d'une fermentation SPÉCIALE.*

Mais si, pour justifier le système de cette nouvelle conception, il suffisait de trouver des échantillons de vin *renfermant de la mannite, quoique sains et de constitution normale*, il importerait de poursuivre plus loin les investigations, pour déterminer aux dépens de quel corps la mannite se produisait dans ces échantillons. Les expériences personnelles que j'ai rapportées ont montré que cette production, RÉALISÉE EN L'ABSENCE DE GLUCOSE TOUT FORMÉ, *devait forcément*, dans le cas examiné tout au moins, s'effectuer aux dépens d'un *autre principe*. Or, dans ces expériences, *un seul principe* s'est montré atteint d'une *lente destruction*, correspondant d'ailleurs à une *lente production* de mannite ; pendant tout le temps durant lequel cette production s'est développée, l'analyse n'a révélé *aucune variation* dans les proportions des autres éléments du vin. *Il est donc incontestable que c'est aux dépens de ce principe que se formait la mannite.* Ce principe est celui que j'ai appelé sucre non directement fermentescible. Est-il réellement un sucre proprement dit, ou un hydrate de carboné voisin ? Des recherches plus complètes pourront seules fixer sur ce point ; mais la double faculté qu'il possède de se transformer en mannite, sous l'influence des actions biologiques s'exerçant dans le vin, et en sucre réducteur et fermentescible sous l'action des acides et des diastases, tendrait à faire supposer qu'il appartient

plutôt au groupe des saccharoses, étant donné surtout que l'on connaît déjà, dans ce groupe, le tréhalose, dont les propriétés, mises en lumière par MM. Berthelot, Müntz, Bourquelot et d'autres, sont bien voisines.

Mais quelles que soient les conjectures auxquelles on en est réduit, pour l'instant, relativement à la nature de ce principe, la réalité de son existence n'en est pas moins démontrée, trop de faits l'ayant révélée ou l'ayant imposée, comme une nécessité, pour qu'on puisse la mettre en doute.

Seulement, si le système basé sur la conception de la production normale de la mannite semble convenir, sans contradiction possible, aux cas dont l'étude a révélé les faits qui ont permis d'établir ce système, et dans lesquels la mannite était en faible proportion, on peut se demander s'il s'adapte également aux cas, rapportés si souvent, où la mannite se trouve en proportion considérable. Or, rien n'est plus facile que de concevoir dans quelles conditions ce système peut s'appliquer à ces cas.

Considérons, en effet, le vin dont j'ai fait l'étude, et supposons que ce vin, après la première décantation, *c'est-à-dire au moment où il ne contenait plus de glucose*, n'ait pas subi la *fermentation alcoolique complémentaire* qui a élevé son titre alcoolique d'un demi degré (cela serait d'autant plus facile à réaliser que l'on obtient, sans le vouloir, et malheureusement trop souvent, des vins doux et incomplètement fermentés). Le sucre non directement fermentescible, qui existait, à ce moment, dans ce vin, eût alors pu se transformer *totalement* en mannite. Si l'on juge du poids que le vin en contenait d'après le poids d'alcool formé par sa transformation partielle en alcool, et d'après le poids de mannite, formé plus tard, on voit que ce vin eût alors pu renfermer de *6 à 7 grammes de mannite par litre*, ce qui est déjà une proportion très notable.

Supposons maintenant qu'au lieu de prendre toutes les pré-

cautions nécessaires pour parachever la *fermentation principale* du moût de raisin, on ait négligé ces précautions, et que, en raison de cette circonstance, il soit resté du glucose non transformé; supposons, en outre, que les récipients, dans lesquels ce vin s'est trouvé renfermé, au lieu d'être parfaitement propres, aient été, comme cela arrive dans tant de chais, *souillés d'un grand nombre de germes de maladies*, ce vin, déjà apte, et même fatalement condamné à avoir de la mannite, eût été certainement le siège de tout un système d'altérations, qui l'eussent rendu en tous points semblable à ceux que l'on a considérés comme atteints de « *maladie mannitique* ».

On est donc en droit de conclure, en dernière analyse, que, *tandis que les différentes vues qui ont été émises pour interpréter la formation de la mannite, dans l'hypothèse d'une maladie, spéciale ou non, ne permettent pas, lorsqu'on va au fond des choses, de rendre compte, DANS TOUS LES CAS, de cette formation, le système qui consiste à interpréter cette formation par la transformation NORMALE d'un principe existant NORMALEMENT dans le moût de raisin en rend parfaitement compte DANS TOUS LES CAS.*

Cela est tellement exact, que les conséquences de ce système trouvent des vérifications, dans des observations, faites même en dehors de toute idée de recherche scientifique, ou dans des recherches ayant un tout autre but que de fournir des points d'appui à ce système. Je fais d'abord, ici, allusion aux observations relevées par M. Gauthier, de Margueritte, qui vit la fermentation s'arrêter, dans ses cuves, sans qu'aucune cause extérieure ait pu venir paralyser l'activité de la levure, mais simplement parce que l'aliment manquait à cette levure, et aux expériences qui sont relatives à l'échantillon de vin de la plaine de Bône, dont j'ai parlé longuement, dans la première partie de ce mémoire. Mais je veux surtout insister sur certaines observations que M. Roos a relevées au cours de ses expériences. On se rappelle, en effet, que M. Roos avait constaté, dans

ses essais de fermentations mannitiques, que la mannite ne se formait « *que dans les liquides contenant du VIN ET DU SUCRE ou bien du MOUT incomplètement fermenté* ».

Puis il disait :

« Pendant les quinze jours qui suivent l'ensemencement ,
» bien que les liquides soient profondément altérés, on ne
» trouve pas encore de mannite... Dans ces quinze jours, la
» teneur en sucre ne varie pas sensiblement, et ce n'est que
» vers le vingtième jour qu'on parvient à constater une dimi-
» nution des glucoses , *coïncidant* avec l'apparition de la
» mannite. »

Pourrait-on rendre compte de telles constatations, si on supposait que le glucose est le seul élément atteint par ces altérations ? Et, dans la même hypothèse, pourrait-on admettre que, pendant 15 à 20 jours, ces altérations suivent librement leur cours, *sans que la proportion de glucose diminue* ? Il n'y a qu'un moyen de concilier et d'interpréter ces observations, c'est de supposer que tandis *qu'une partie* du glucose est *détruite* par ces altérations, *une quantité* égale est *produite*, d'un autre côté, par un certain mécanisme. Et quoi de plus simple, alors, que de supposer que le principe sucré non directement fermentescible, que j'ai signalé, ait été introduit dans les liquides par le « *vin* » ou le « *moût incomplètement fermenté* », dont la présence était indispensable à la formation de la mannite

Et, plus tard, à partir du vingtième jour, quoi de plus simple encore que d'admettre, s'il se forme de la mannite, que le sucre non directement fermentescible, comme dans le vin que j'ai étudié, se transforme alors en mannite, au lieu de donner du glucose, lequel, n'étant plus remplacé et étant toujours l'objet des altérations primitives, diminue chaque jour davantage.

Et l'altération préalable qui précédait la formation de la mannite, altération que M. Roos considérait comme nécessaire

pour que cette formation se réalisât, n'avait-elle pas précisément pour résultat, par la sécrétion de diastases qui en résultait, d'amener la modification de milieu nécessaire, pour que la transformation, en mannite, du sucre non directement fermentescible fût possible?

Eh bien ! lorsque des recherches consciencieuses, comme celles de M. Roos, faites dans des vues bien déterminées, comportent des observations qui vérifient les conséquences d'un système basé sur des vues tout à fait différentes, n'est-on pas en droit d'avoir confiance dans ce nouveau système, et d'espérer que dans l'avenir, si de nouvelles études viennent nous placer encore plus près de la lumière et de la vérité, ces études ne pourront que consolider et fortifier ce système, et l'imposer peut-être à tous les esprits judicieux ?

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Montpellier, le 9 décembre 1898.
Pour le Recteur :
Le Vice-Président du Conseil
de l'Université,
L. VIALLETON.

Vu :
Montpellier, le 9 décembre 1898
Le Directeur,
F. JEANJEAN.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Éther pur, 4 litre.

Nitrate de bismuth, 60 grammes.

Chlorure de chrome hydraté, 60 grammes.

Chlorure de calcium, 250 grammes.

Miel rosat, 250 grammes.

Onguent basilicum, 30 grammes.

Pâte de canquoin, 30 grammes.

Extrait de digitale, 30 grammes.

BIBLIOGRAPHIE

Journal de Pharmacie et de Chimie :

Sur la caractéristique du vin de figue, par M. P. CARLES, juin 1891, 5^e série, t. XXIII, p. 537.

Compte-Rendu de la séance de la Société de pharmacie du 5 octobre 1892, communication faite par M. PORTES, 5^e série, t. XXVI, p. 382.

Note sur les vins mannités, par M. Ch. BLAREZ, mars 1893, 5^e série, t. XXVII, p. 260.

La Fermentation mannitique des vins, par M. L. ROOS, avril 1893, 5^e série, t. XXVII, p. 405.

Contribution à l'étude des vins mannités et dosage de la mannite, par M. JÉGOU, août 1893, 5^e série, t. XXVIII, p. 403.

Sur la présence et la disparition du tréhalose dans les champignons, par Em. BOURQUELOT, novembre 1890, 5^e série, t. XXII, p. 413.

Annales de l'Institut Pasteur :

Sur les vins mannités, par MM. GAYON et DUBOURG, février 1894, t. VIII, p. 413.

Bulletin de la Société chimique :

Sur la formation de la mannite dans les vins, par MM. H. et A. MALBOT, 1894, 3^e série, t. XI, p. 67, 87, 176, 413.

Annales de chimie et de physique :

Sur l'analyse chimique de l'oignon, par FOURCROY et VAUQUELIN, lu à l'Institut le 9 novembre 1807. (Extrait par LAUGIER, 1^{re} série, t. LXV, p. 161).

